

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIV  
ВЫП. I(49)  
Апрель 1977

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIV

ВЫП. I(49)

Апрель 1977

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв. редактор)

Ю.Халдна

И.Кошпель

Arh.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

4535 4485

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
  - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, перед "and" ставится запятая; все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization" а не "ionisation", "center" а не "centre", "behavior" а не

"behaviour" и т.п.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts. spsobn. organ. soedin." после 1975 года - "Organic Reactivity".

9. Авторы, испытывающие затруднение при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

## С о д е р ж а н и е

О.С. Соколова, В.В. Тахистов, Т.А. Пашина, В.С. Фалько, Закономерности ионизации и фрагментации органических соединений в газовой фазе. III. Образование анионов и анионо-радикалов при ионизации метиловых эфиров перфторалкилбензойных кислот под действием электронного удара.....	7
С.И. Петров, Л.Н. Быкова, Л.А. Карасева, Н.М. Кваша, Потенциометрическое и полярографическое исследование замещенных бензойной кислоты в среде диметилацетамида.....	19
Л.Н. Быкова, С.И. Петров, В.В. Богословский, Т.Н. Богословская, Полярографическое исследование замещенных бензойной кислоты в среде ацетонитрила.....	32
В.С. Шляев, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. XXXI. Влияние третьего заместителя при карбинольном углероде в соединениях с диарилметилольной группой на величины реакционных констант при ионизации в серной кислоте.....	44
О.Е. Барановская, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Г.А. Денис, О.И. Мурашко, Л.М. Сухпик, Алкоголиз хлорангидридов $\alpha$ -этиленовых кислот. III. Исследование влияния растворителя на скорость взаимодействия кротонилхлорида с аллиловым спиртом.....	51
П.Ф. Сикк, А.А. Аавиксаар, Взаимодействие фосфорорганических соединений с $\alpha$ -химотрипсином. XI. Кинетический солевой эффект.....	66
М.М. Карельсон, Влияние неэлектролитов на электропроводность водных растворов сильных электролитов. II. Электропроводность сильных электролитов в бинарных растворителях вода-органический неэлектролит.....	79
И.А. Коппель, Л.А. Марецкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, Кислотность алифатических спиртов в диметилсульфоксиде.....	86

В. П я л л и н, Х. С о о в а, А. Т у у л м е т с, Кинетика каталитической реакции ацетилена с фенилмагниибромидом в присутствии бромистого магния и больших добавок триэтиламина.....	33
В.П. Ч е р н ы х, В.И. М а к у р и н а, Реакционная способность замещенных амидов и гидразидов ароматических сульфокислот.....	106
Т.Э. Б е з м е н о в а, Т.Д. З а и к а, С.М. Л у к а ш е в, Т.С. Л у ц и й, Катализируемая основаниями реакция элиминирования галогеноводородов и сульфокислот от 3-замещенных тиолан-1,1-диоксидов.....	116



**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОНИЗАЦИИ И ФРАГМЕНТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. III. ж/ ОБРАЗОВАНИЕ АНИОНОВ И АНИОНО-РАДИКАЛОВ ПРИ ИОНИЗАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПЕРФТОР-АЛКИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА**

О.С.Секолова, В.В.Тахнотов, Т.А.Панина, В.С.Фалько

Ленинградский Государственный университет им.А.А.Жданова  
г.Ленинград, Средний пр., д.41

Институт химии БФ АН СССР, г.Уфа, пр.Октября, д.69

Поступило 15 января 1977 г.

Проведено систематическое изучение образования отрицательных ионов в ароматических соединениях типа  $R\ C_6H_4COOCH_3$ , где R - алкил и перфторалкил. Установлены достаточно общие закономерности фрагментации отрицательных молекулярных ионов.

Закономерности стабилизации положительных ионов в отсутствие сольватационных эффектов интенсивно изучаются с применением различных видов масс-спектрометрической техники (масс-спектры электронного удара, определение потенциалов появления молекулярных и осколочных ионов, нонно-пиклотронный резонанс). Выявлены интересные различия в стабилизации катионов в газовой фазе и в растворе<sup>1</sup>. Изучение количественных закономерностей стабилизации анионов и анионо-радикалов в газовой фазе лишь только начинается. Из применяемых методов съемки масс-спектров отрицательных ионов лишь метод, успешно разрабатываемый в последние годы В.И.Хвостенко с сотрудниками<sup>2</sup>, позволяет определять энергетику образования ионов и тем самым проводить количественное сравнение относительной стабильности анионов в газовой фазе. По этому методу снимаются кривые эффективности образования молекулярных и осколочных ионов в зависимости от энергии ионизирующих электронов (от 0 до 15эВ). Опреде-

ж/ Предыдущие сообщения см.<sup>8,9</sup>



ние на энергетической шкале положения максимума эквивалентно определению потенциала появления иона. К настоящему времени этим методом изучено лишь немногим более ста органических соединений. На наш взгляд, метод весьма перспективен для выявления общих закономерностей образования и стабилизации анионов в газовой фазе, т.е. в отсутствие сольватационных эффектов.

Для подхода к решению этой задачи нами была исследована серия метиловых эфиров перфторалкилбензойных кислот и — для сравнения — нескольких метиловых эфиров алкилбензойных, алкилацетиленовых, перфторалкилкарбоновых кислот. Выбранные соединения содержат мощные акцепторные (перфторалкил- и карбометокон-) группы, что позволило получить устойчивые отрицательные ионы. Кроме того, впервые при исследовании масс-спектров отрицательных ионов изучена единая серия соединений с регулярным изменением структуры заместителя. Нами изучены соединения типа  $R\ C_6H_4COOCH_3$ , где  $R =$   $n-CF_3$  (I);  $n-C_2F_5$  (II);  $n-C_3F_7$  (III);  $n-CF_3CF_2CF_2$  (IV);  $n-(CF_3)_2CF$  (V);  $n-(CF_3)_3C$  (VI);  $n-(CF_3)_3CCH_2$  (VII);  $n-(CF_3)_3CCH_2$  (VIII);  $n-CH_2F$  (IX);  $n-CCl_3$  (X); H (XI);  $n-CH_3$  (XII);  $n-C_2H_5$  (XIII);  $n-(CH_3)_3C$  (XIV);  $R \equiv CCOOCH_3$ , где  $R = H$  (XV);  $CH_3$  (XVI);  $(CH_3)_3C$  (XVII);  $CF_3COOCH_3$  (XVIII);  $CF_3COOCH_2CH=CH_2$  (XIX);  $C_2F_5COOCH_3$  (XX). Интенсивности пиков некоторых ионов (в процентах от наиболее интенсивного, принимаемого за 100%) в максимуме кривой эффективности ионизации и положение этого максимума (в эВ), т.е. фактически потенциал появления (ПП) иона даны в разделе: "Экспериментальная часть".

Напомним, что в отличие от образования положительных ионов о непрерывном изменении энергии от потенциала появления до энергии ионизирующих электронов, отрицательные ионы могут существовать при каких-то определенных энергиях ионизирующих электронов, превышение которых приводит к полному распаду ионов. "Области жизни" отрицательных ионов даны на рисунке I.

Нами изучались процессы образования молекулярных и ос-

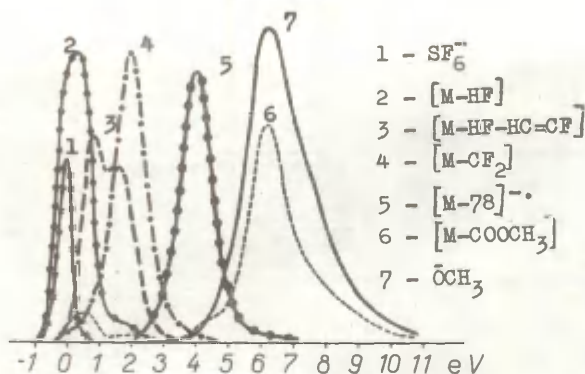
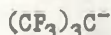
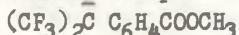


Рис. I "Области жизни" некоторых осколочных ионов  
 $n - (CF_3)_2CFC_6H_4COOCH_3$  (У). [Интенсивности  
 пиков ионов увеличены для наглядности.]

колочных ионов:



Наиболее интересны процессы образования осколочных ионов, получаемых при тепловых энергиях электронов (0,01-2 эВ), т.е. ионов, образование которых в силу их устойчивости не требует высоких энергий. Особо устойчивыми осколочными ионами, образовавшимися при простых разрывах связей (т.е. без перегруппировки) являются ионы, содержащие  $CF_3$ -группу при анионном центре:



Они образуются при необычайно низкой энергии ионизирующих электронов (например, 0,4эВ в УI, 0,12эВ в УII), хотя при этом разрывается достаточно прочная связь C-C. В то же время ожидавшийся нами интенсивный ион  $[M-CH_3]^+$ , т.е.  $R C_6H_4COO^+$  (устойчивый в растворах) в большинстве соединений не фиксируется, либо появляется при высоких энергиях электронов, либо, наконец, как в случае соединений I и IV, его интенсивность невелика (см. табл. I и "Экспер. часть").

Таблица I

Потенциалы появления (ПП) иона  $[M-CH_3]^-$   
соединений типа  $R-C_6H_4-COOCH_3$  (в эВ).

N	R	ПП	N	R	ПП
I	$n-CF_3$	3,8	XI	H	9,6
II	$n-C_2F_5$	3,0	XII	$n-CH_3$ */	8,9
IV	$n-CF_3CF_2CF_2$	2,2	XIII	$n-C_2H_5$	8,5
VI	$n-(CF_3)_3C$	3,3	XIV	$n-(CH_3)_3C$	9,7

Из вышеприведенных данных можно сделать вывод об энергетически более выгодной стабилизации аниона  $R-C_6H_4-COO^-$  перфторалкильными заместителями по сравнению с их алкильными аналогами (см. также Рис. 2).

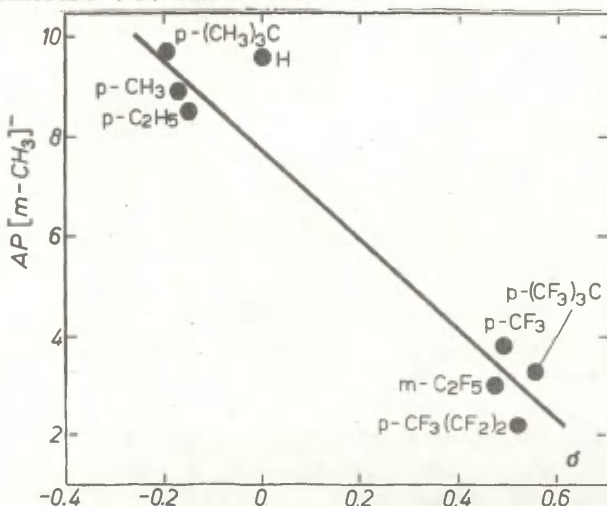


Рис. 2 Зависимости между потенциалами появления иона  $[M-CH_3]^-$  и  $\sigma$  константами <sup>10, 11</sup>.

Поведение потенциалов появления иона  $[M-CH_3]^-$  практически полностью оговаривается с данными по  $pK_a$  перфторалкилбензойных кислот<sup>3</sup>.

\*/ Показано, что при распаде  $n-CH_3C_6H_4COOC$  отщепляется исключительно  $CH_3$ , а не  $CH_2$ .

Следует отметить аналогичное поведение потенциалов появления иона  $[M-COOCH_3]^-$ : I-6,4эВ; III-6,0; VI-6,3; XI-8,1; XII-8,1; XIII-8,2; XIV-8,2 (Рис. 3).

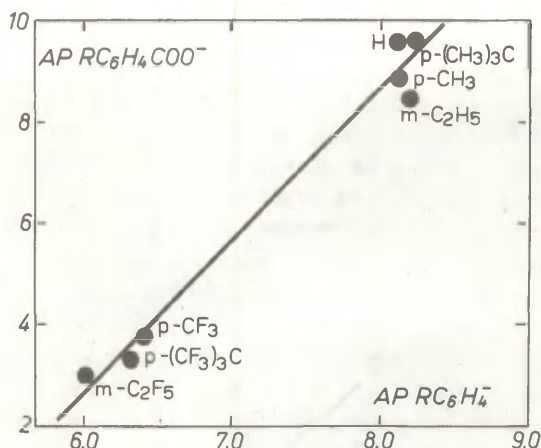
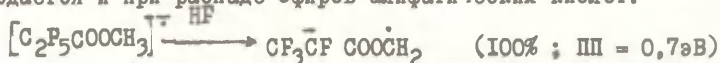


Рис.3 Зависимости между  $m/z$  ионизации  $RC_6H_4COO^-$  и  $RC_6H_4^-$

Достаточно стабильные ионы появляются в масс-спектрах либо при отсутствии  $\pi$ -системы, либо когда последняя не участвует в сопряжении. Так, в масс-спектре  $CF_3COOCH_3$  (XVIII) ион  $CF_3COO^-$ , образующийся при столь низкой энергии, как 1,2 эВ, подавляет весь спектр (85,6% от полного ионного тока), ион  $C_2F_5COO^-$  (в XX) появляется при еще меньшей энергии (0,8 эВ). В масс-спектре соединения III интенсивность иона  $[M-COOCH_3]^-$  составляет 42% при 4 эВ и 100% при 6 эВ.

Особенностью стабилизации F-содержащих анионов является отсутствие достаточно интенсивных, образующихся при низких энергиях, ионов, содержащих при анионном центре атомы фтора. Так, ион  $CF_2C_6H_4COOCH_3$ , несмотря на стабильность отщепляющегося  $CF_2$ -радикала, составляет лишь 8,3% (6,7 эВ) в II; 1,0% (5,2 эВ) и 2,0% (7,2 эВ) в III и отсутствует в масс-спектрах соединений IV и V.

В отличие от реакций в растворах, при фрагментации под действием электронного удара могут разрываться практически любые типы связей. Кроме того, могут образовываться не только анионы в паре с радикалами, но анионо-радикалы в паре с нейтральными молекулами. Правда, выделение нейтральных молекул (т.е. перегруппировка) при распаде отрицательных молекулярных и осколочных ионов наблюдалось крайне редко. Напротив, масс-спектры изученных нами систем оказались необычайно богаты такими процессами. Движущей силой перегруппировок является, наряду с образованием стабильных анионо-радикалов, выделение нейтральной молекулы, при получении которой образуется новая связь, а выделяемая (в скрытом виде) при этом энергия идет на разрыв связей в исходном ионе. Так, ввиду высокой прочности связи C - F, не происходит образования иона  $[M - F]^+$  при распаде У, тогда как наблюдается необычайно интенсивное выделение HF при низких ПП  $[M - HF]^+$  и даже  $[M - 2 HF]^+$ . Этот же процесс наблюдается и при распаде эфиров алифатических кислот:



Интересно, что оказывается энергетически выгодным выделение и других нейтральных молекул с миграцией атомов и групп, отличных от водорода. Так, в масс-спектре IV наблюдаются ионы  $[M - CH_3F]^+$  - 8,3% (2,3 эВ),  $[M - CF_3CH_3]^+$  - 5,3% (4,5 эВ). В масс-спектре У:  $[M - CH_3F]^+$  - 0,04% (0,6 эВ),  $[M - CF_4]^+$  - 0,07% (0 эВ). В масс-спектре IX:  $[M - CH_3F]^+$  - 74% (0,9 эВ), в масс-спектре X:  $[M - CH_3Cl]^+$  - 11% (0,6 эВ).

В заключение авторы искренне благодарят Н.И. Делягину (ИНЭОС АН СССР, Москва) за помощь, оказанную при работе с  $(CF_3)_2C = CF_2$ , использованном при синтезе соединений УI-УIII и В.И. Хвостенко (Институт химии БФ АН СССР, г. Уфа) за полезный обмен мнениями по обсуждаемым в настоящем сообщении проблемам.

### Экспериментальная часть

Синтез соединения I проводили по следующей методике: 20 г (0,1 м)  $\text{CF}_3\text{J}$  пропускают при постоянном перемешивании и температуре 100–110°C через реакционную смесь, состоящую из 75 г активированной медной бронзы, 200 мл абсолютированного диметилформамида (ДМФ) и 24 г (0,09 м)

$n - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ . Реакционную смесь перемешивали 2 часа при этой же температуре и 3 часа при 140–150°C. Колбу охлаждали, выливали содержимое на лед, добавляли диэтиловый эфир и отфильтровывали от непрореагировавшей медной бронзы и образовавшихся в результате реакции медных солей. Органический слой отделяли, сушили  $\text{CaCl}_2$  и после отгонки растворителя фракционировали при т.кип. 88–91° (17 мм). Выход I: 6,1 г (30%). Спектр ЯМР<sup>18</sup> F: 64,1; ИК<sub>c=O</sub><sup>20</sup>: 1730 см<sup>-1</sup>. Лит. данные<sup>4</sup>: т.кип. 94,3–94,8° (21 мм),  $n_D^{20} = 1,4517$ .

Синтез II и IV аналогичен синтезу соединения I. Из 26 г (0,1 м)  $n - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ , 24,6 г (0,1 м)  $\text{C}_2\text{F}_5\text{J}$  в 200 мл ДМФ с 75 г медной бронзы получено 7,0 г (29%) неочищенного II (см. таблицу). Из 15 г (0,058 м)  $n - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ , 17 г (0,058 м)  $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$ , 50 г медной бронзы и 100 мл ДМФ получено 10,1 г (57%) неочищенного IV (см. таблицу).

Синтез V. Из 109 г (0,5 м)  $n - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  и 148 г (0,5 м)  $(\text{CF}_3)_2\text{CFJ}$  в 350 мл ДМФ со 100 г медной бронзы по методу синтеза I получено 34,7 г (27%)  $n - (\text{CF}_3)_2\text{CFC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$  с т.кип. 145–147°,  $n_D^{20} = 1,3983$ . Лит. данные<sup>5</sup>: т.кип. 143°;  $n_D^{20} = 1,3923$ . Окисление метильной группы до карбоксильной проводилось по методу<sup>5</sup> из 18,7 г (0,07 м)  $n - (\text{CF}_3)_2\text{CFC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Полученная кислота далее этерифицировалась (см. таблицу).

Синтез соединения  $n - (\text{CF}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  осуществлен по методикам, разработанным в [3]. Метилловый эфир этой кислоты (VI) был получен реакцией с диазометаном (см. таблицу).

Синтез соединения III. Исходный  $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_5$  получен в ре-



результате реакции 123 г (0,5 м)  $C_6H_5J$  и 204 г (1 м)  $C_2F_5J$  в присутствии 150 г активированной медной бронзы в 150 мл ДМФ. Синтез осуществлен в автоклаве Виниевского в результате 6-ти часового нагревания при 110–130°C. Выход  $C_2F_5C_6H_5$  с т. кип. 115–117° – 44 г (45%);  $n_D^{15,8} = 1,3978$ . Дальнейшие стадии бромирования  $C_2F_5C_6H_5$ , получения карбоновой кислоты через реактив Гриньяра и этерификации осуществляли по методикам <sup>4,6</sup> (см. таблицу).

Синтез соединения УП: 25,6 мл (0,2 м) перфторизобутилена (т. кип. +7°C) добавляют при 0°C к смеси 30,4 г (0,2 м)  $C_6P$  и 200 мл ДМФ при непрерывном перемешивании. Затем температуру поднимают до 50°C и прикапывают раствор 36,8 г (0,16 м)  $n\text{-}BrC_6H_4COOCH_3$  в 50 мл ДМФ. При этой температуре перемешивание продолжали еще в течение 6 часов. Разложение водой, экстракция продукта эфиром, высушивание эфирного раствора над сульфатом магния, удаление растворителя и перегонка в вакууме приводят к УП. Выход неочищенного продукта 33,2 г (56%) (см. таблицу).

Соединение УИ получено из 36,8 г (0,16 м)  $n\text{-}CH_2BrC_6H_4COOCH_3$ . Выход неочищенного УИ – 30,3 г (51%).

Синтез соединения IX: 110 г (0,48 м)  $n\text{-}CH_2BrC_6H_4COOCH_3$  кипятят 6 часов с 58 г (0,96 м) KF в 200 мл ДМФ. Реакционную смесь выливают в воду, продукт экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой и сушат на хлористом кальцие. После удаления растворителя и фракционирования получено 18,5 г (23%) неочищенного IX (см. таблицу). После препаративной очистки методом ТСХ выделено IX с т. кип. 114° (17 мм),  $n_D^{20} = 1,5108$  и значением химического сдвига в спектре ЯМР  $^{19}F$  – 159,8 м.д.

Соединения IX–XX синтезированы по известным методикам. Константы совпадают с литературными.

Соединения П–УИ очищались препаративным делением методом ТСХ в системе гексан–эфир (4:1) на силикагеле. Чистота также контролировалась ходом синтеза и методом масс-спектрометрии (отсутствие примесных пиков при снижении энергии



Т а б л и ц а

Соедине- ние	Т.пл. (т.пл.) (°C)	20 <i>пер</i>	ЭС; ЭН		Найдено	Значения химиче- ских элементов в спектрах ЯМР- <sup>19</sup> F (в м.д.)	Масс-спектр (M <sup>+</sup> )
			Вычислено				
II	72-73° (8 мм)	I, 4870	ЭС = 47, 26 ЭН = 2, 78	ЭС=47, 77 ; 47, 78 ЭН= 2, 94 ; 2, 82	CF <sub>3</sub> -86, 0 ; CF <sub>2</sub> -116, 4	m/e 254	
III	52° (2 мм)	I, 4310	ЭС = 47, 27 ЭН = 2, 78	ЭС=47, 39 ; 43, 41 ЭН= 2, 92 ; 2, 87	CF <sub>3</sub> -86, 0 ; CF <sub>2</sub> -116, 0	m/e 254	
IV	78-79° (8 мм)	I, 4160	ЭС = 43, 44 ЭН = 2, 32	ЭС=43, 67 ; 43, 51 ЭН= 2, 68 ; 2, 25	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> I-81, 5 ; I 2 3 2-127, 1 3-113, 2	m/e 304	
V	64° (5 мм)		ЭС = 43, 44 ЭН = 2, 32	ЭС=43, 57 ; 43, 25 ЭН= 2, 37 ; 2, 34	CF <sub>3</sub> -74, 8 CF -180, 9	m/e 304	
VI	26-27°		ЭС = 40, 70 ЭН = 1, 99	ЭС=40, 08 ; 40, 16 ЭН= 1, 89 ; 1, 71		m/e 354 m/e 368	
VII	91° (5 мм)		ЭС = 42, 41 ЭН = 2, 47	ЭС=42, 37 ; 42, 12 ЭН= 2, 46 ; 2, 42	CF <sub>3</sub> - 66, 9		
VIII	102-103° (8 мм)	I, 4236	ЭС = 42, 41 ЭН = 2, 47	ЭС=42, 23 ; 41, 94 ЭН= 2, 55 ; 2, 30	CF <sub>3</sub> - 65, 6	m/e 368	

ионизирующих электронов.

Структура полученных соединений доказывалась масс-спектрами положительных ионов (наличие пика молекулярного иона и ионов, характеризующих основные фрагменты структуры), спектрами ЯМР<sup>19</sup>F и данными элементного анализа (для не-описанных соединений).

Масс-спектры отрицательных ионов были сняты на масс-спектрометре МХ-1303, приспособленном для регистрации отрицательных ионов.<sup>7</sup> Масс-спектры соединений (I-IX) приведены ниже с указанием типа иона, интенсивности (в % от максимального иона) в максимуме и положения этого максимума (в эВ).

- I :  $M^-$  - 100% (0 эВ);  $[M - CH_3]^-$  - 0,45 (0,8 эВ); 0,20 (2,2 эВ), 0,20 (3,8 эВ);  $[M - COOCH_3]^-$  - 6,7 (4,4 эВ); 1,3 (6,4 эВ).
- II :  $M^-$  - 100 (0 эВ);  $[M - COOCH_3]^-$  - 1,7 (4,3 эВ), 2,2 (6,7 эВ);  $[M - CF_3]^-$  - 8,3 (6,7 эВ).  $[M - CF_3CH_3]^-$  - 44 (4,7 эВ)
- III :  $M^-$  - 68 (0 эВ);  $[M - CH_3]^-$  - 13 (3,0 эВ), 1,0 (9,9 эВ);  $[M - HF]^-$  - 1,4 (2,7 эВ);  $[M - 2 HF]^-$  - 28 (4,0 эВ);  $[M - CH_3F]^-$  - 43 (2,8 эВ);  $[M - COOCH_3]^-$  - 42 (4,0 эВ); 100 (6,0 эВ);  $[M - CF_3CH_3]^-$  - 5,3 (4,5 эВ).
- IV :  $M^-$  - 100 (0 эВ),  $[M - CH_3]^-$  - 4,8 (0,8 эВ), 10 (2,2 эВ),  $[M - HF]^-$  - 24 (0,7 эВ);  $[M - 2 HF]^-$  - 6,6 (2,7 эВ);  $[M - CH_3F]^-$  - 8,3 (2,3 эВ).
- V :  $M^-$  - 0,025 (0 эВ);  $[M - HF]^-$  - 100 (0,6 эВ);  $[M - 2HF]^-$  - 0,4% (0,8 эВ);  $[M - CH_3F]^-$  - 0,04 (0,6 эВ),  $[M - CF_3]^-$  - 0,07 (0 эВ);  $CF_3^-$  - 0,4 (4,3 эВ);
- VI :  $M^-$  - 0,07 (0 эВ);  $[M - CF_3]^-$  - 100 (0,4 эВ);  $[M - CF_3 - CH_3F]^-$  - 0,3 (3,7 эВ),  $CF_3^-$  - 0,57 (3,5 эВ).
- VII :  $M^-$  (нет);  $[M - CF_3]^-$  - 1,3 (3,1 эВ);  $[M - CF_3 - HF]^-$  - 0,2 (3,0 эВ);  $(CF_3)_3C^-$  - 100 (0,12 эВ); 1,3 (3,1 эВ);  $CF_3^-$  - 0,4 (3,5 эВ).
- VIII :  $M^-$  (нет);  $[M - CF_3]^-$  - 6,3 (3,2 эВ);  $[M - CF_3 - HF]^-$  - 1,5 (3,0 эВ);  $[M - CF_3 - CH_3F]^-$  - 0,15 (3,0 эВ);  $(CF_3)_3C^-$  - 100 (0,5 эВ), 3,4 (3,2 эВ);  $CF_3^-$  - 0,26 (3,4 эВ).
- IX :  $M^-$  (нет);  $[M - HF]^-$  - 100 (0,9 эВ);  $[M - CH_3F]^-$  - 74 (0,9 эВ)

- Х:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -0,32\%(3,7\text{эВ})$ ;  $[M-Cl]^- -100(3,8)$ ;  $[M-OH_2O]^- -11(0,6)$ .
- ХІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -7,4\%(7,6\text{эВ})$ ;  $[M-CH_3]^- -1,3(9,6)$ ;  $[M-COOCH_3]^- -30(6,4)$ ;  $29(8,1)$ ;  $^-OCH_3 -50(5,9)$ ;  $100(7,2)$ .
- ХІІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -15\%(7,6\text{эВ})$ ;  $32(8,4)$ ;  $[M-CH_3]^- -10(8,9)$ ;  $[M-CH_4]^- -95(8,9)$ ;  $[M-COOCH_3]^- -55(6,4)$ ;  $49(8,1)$ ,  $10(9,1)$ ;  $^-OCH_3 -100(6,8)$ .
- ХІІІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -65\%(7,6\text{эВ})$ ;  $[M-CH_3]^- -8,8(8,5)$ ;  $[M-CH_4]^- -83(8,5)$ ;  $[M-COOCH_3]^- -50(6,5)$ ;  $25(8,2)$ ;  $^-OCH_3 -100(6,8\text{эВ})$ .
- ХІУ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -4,0\%(7,4\text{эВ})$ ;  $[M-CH_3]^- -1,7(9,7)$ ;  $[M-COOCH_3]^- -66(6,5)$ ;  $30(8,2)$ ;  $CH_3O^- -100(7,0)$ .
- ХУ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -50\%(3,0\text{эВ})$ ;  $[M-H_2]^- -100(6,2)$ ;  $[M-COOCH_3]^- -30(6)$ ;  $^-OCH_3 -38(6,3)$ .
- ХУІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-H]^- -95\%(2,9\text{эВ})$ ;  $[M-COOCH_3]^- -70(6,4)$ ,  $15(9,5)$ ;  $^-OCH_3 -100(6,2)$ .
- ХУІІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-COOCH_3]^- -100\%(6,2\text{эВ})$ ;  $^-OCH_3 -67(6)$ .
- ХУІІІ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-CH_3]^- -100\%(1,2\text{эВ})$ ;  $[M-CH_3F]^- -3,3(1,8)$ ,  $^-CF_3 -6,7(1,9 \text{ и } 7,3)$ .
- ХІХ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-CH_3]^- -100\%(0,6\text{эВ})$ ;  $CF_3 -3,1(1,2)$ .
- ХХ:  $M^-(\text{нет})$ ;  $[M-CH_3]^- -30\%(0,8\text{эВ})$ ;  $[M-HF]^- -100(0,7)$ ;  $[M-H_2F]^- -22(1,0)$ ;  $[M-2HF]^- -0,2(1,0)$ ;  $[M-CH_3F]^- -15(1,0)$ ;  $[M-50]^- -87(1,0)$ ;  $C_2F_5 -10(1,5)$ ,  $1,3(6,4)$ .

### Л и т е р а т у р а

1. С. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr., 869, 1974.
2. В. И. Хвостенко, Г. А. Толстяков, Успехи химии, 2, 251 (1976).
3. Л. М. Ягупольский, Н. В. Кондратенко, Н. И. Деягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Клуныани, ЖОрХ, 9(4), 649 (1973).
4. Y. Okamoto, T. Jnukai, H. C. Brown, J. Am. Ch. Soc., 80, 4969 (1958).
5. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 87(11), 2410 (1965).
6. J. N. Simons, E. O. Ramber, J. Am. Chem. Soc., 65, 389 (1943).
7. В. А. Мазунов, И. М. Турлей, В. С. Фалько, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. экоп., 4, 224 (1969).
8. В. В. Тахистов, О. С. Соколова, В. М. Орлов, А. Н. Смирнов, Реакц. способн. орган. соедин., т. 13, вып. 4(48), 457 (1976).

9. В.В.Тахистов, Д.А.Пономарев, В.Л.Сергеев, О.С.Соколова, В.М.Орлов, Реакц.способн.орган.соедин., т.13, вып.4(48), 448 (1976).
10. Л.М.Ягупольский, А.Я.Ильченко, Н.В.Кондратенко, Успехи химии, I, 64 (1974).
11. В.А.Иданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд.Рост.унив., 1966 г.

УДК 547.581:643.253 :543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА

С.И.Петров, Л.Н.Быкова, Л.А.Карасева, Н.М.Кваша

Московский технологический институт пищевой промышленности

Московский текстильный институт

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон, г.Калинин

Поступило 17 января 1977 г.

Исследовано влияние диметилацетамида (ДМАА) на потенциометрическое и полярографическое поведение замещенных бензойной кислоты. Измерены потенциалы полунейтрализации 33 бензойных кислот с галоген-, окси-, нитро- и другими заместителями в разных положениях относительно карбоксильной группы. Измерены потенциалы полуволн 26 бензойных кислот с теми же заместителями, кроме нитрозаместителей. Так же как и в случае диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО), сопоставление  $E_{1/2}$  (потенц.) с  $\sigma$ -константами заместителей и  $pK_a$  ( $H_2O$ ) кислот показало, что при переходе от воды к ДМАА бензойные кислоты образуют три подсерии: кислоты только с м- и п- заместителями; кислоты с о- заместителями, кроме о- оксизаместителей; кислоты с о- оксизаместителями.

При полярографическом исследовании влияние ДМАА на бензойные кислоты также аналогично влиянию ДМФА и ДМСО; при переходе от воды к неводным растворам бензойные кислоты образуют три подсерии - о-замещенные, м-замещенные и п- замещенные. Установлен большой дифференцирующий эффект ДМАА на потенциометрическое

и полярографическое поведение замещенных бензойной кислоты.

Диметилацетамид характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon=39$ ), малыми кислотными свойствами и трудной способностью к восстановлению<sup>1</sup>. Это делает ДМАА подходящей средой для исследования электролитов, проявляющих в его среде слабые кислотные свойства и малую способность к восстановлению. Однако исследования органических соединений в среде ДМАА практически отсутствуют.

Данная работа является продолжением исследования влияния апротонных дипольных растворителей на полярографическое и потенциометрическое поведение замещенных бензойной кислоты<sup>2</sup>. Потенциометрическим методом исследовано 33 бензойных кислоты. Методика измерения потенциалов полунейтрализации бензойных кислот в среде ДМАА  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.) описана в работе<sup>5</sup>. В качестве титранта использовали 0,1 н. раствор  $(CH_3)_4NOH$ , приготовленный из 10% водного раствора путем разбавления его диметилсульфоксидом, так как в среде ДМАА растворы неустойчивы. ДМСО обладает незначительными кислотными свойствами так же, как и ДМАА, поэтому его прибавление в исследуемый раствор при измерении  $E_{I/2}$  (потенц.) не оказывает влияния на изменение кислотных свойств среды. Содержание воды в используемом ДМАА, определенное по методу Фишера, составило 0,1-0,2% вес. В момент измерения  $E_{I/2}$  (потенц.) содержание воды не превышало 1% вес. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения  $E_{I/2}$  (потенц.) при числе степеней свободы  $f=70$  составляла 8 мв.

Полярографическим методом исследовано 26 бензойных кислот. Методика измерения потенциалов полуоволн восстановления бензойных кислот  $E_{I/2}$  (поляр.) на ртутном каплющем электроде описана в работе<sup>2</sup>. Характеристики капилляра:  $m=2,08$  мкг/сек.,  $\tau=3,6$  сек.,  $m^{2/3} \tau^{1/6} = 2,01$  мкг<sup>2/3</sup> сек<sup>1/6</sup>



$2/3$  сек.  $-I/2$  в растворе фона без наложения напряжения. В качестве фона был использован 0,2М раствор  $(C_4H_9)_4 NJ$ . При измерениях в среде ДМФА и ДМСО в качестве фонов были использованы 0,05М растворы  $(C_2H_5)_4 NJ$ . При измерениях в среде ДМАА этот фон использовать не удалось, так как растворимость  $(C_2H_5)_4 NJ$  в среде ДМАА значительно меньше. Более низкие концентрации  $(C_4H_9)_4 NJ$  в среде ДМАА, чем 0,2М, приводили к неустойчивым значениям  $E_{I/2}$  (поляр.) бензойных кислот.

При полярографическом исследовании в среде ДМАА замещенные бензойной кислоты ведут себя аналогично поведению их в среде ДМФА и ДМСО. Формы полярографических волн кислот выражены достаточно хорошо и подавляются при добавлении к полярграфируемому раствору  $(CH_3)_4 N OH$ . Исключения составляют хлор- и бромзамещенные кислоты. После добавления гидроокиси вторые волны на полярограммах этих кислот сохраняются. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения  $E_{I/2}$  (поляр.) при числе степеней свободы  $f=289$  составляет 0,004 В.

Результаты потенциометрического и полярографического исследования бензойных кислот в среде ДМАА представлены в табл. I. В табл. I приведены показатели констант диссоциации кислот в воде  $pK_A(H_2O)$ ; значения  $\sigma$ -констант заместителей; потенциалы полунейтрализации кислот, скорректированные на потенциал полунейтрализации бензойной кислоты,  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.); потенциалы полуволн восстановления кислот  $E_{I/2}$ , измеренные по отношению к водному насыщ.к.э., потенциалы полуволн, скорректированные на потенциал полуволн бензойной кислоты,  $\Delta E_{I/2}$  (поляр.) и рассчитанные коэффициенты переноса заряда  $\alpha$ . Значения  $\sigma$ -констант и  $pK_A(H_2O)$  кислот взяты из работ 4-6.

Для установления характера влияния ДМАА при потенциометрическом исследовании кислот значения  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.) были сопоставлены с  $\sigma$ -константами и  $pK_A(H_2O)$  (рис. I).



Таблица I

Потенциометрические и полярографические характеристики замещенных бензойной кислот в среде диметилсульфоксида,  $pK_A(H_2O)$  кислот,  $\phi$  - константы замещения.

№	Заместитель	$pK_A(H_2O)$	$\phi$	Потенц. полунейтр.	Полярограф. данные		
				$\Delta E_{1/2}, mB$	$E_{1/2}, B$ (нав. к. в.)	$\alpha$	
I	H	4,20	0,00	0	-2,18	0	0,64
2	4-F	4,14	+0,06	-26	-2,16	+0,02	0,41
3	3-F	3,87	+0,34	-57	-2,03	+0,15	0,64
4	2-F	3,27	+0,93	-48	-2,09	+0,09	0,68
5	4-Cl	4,08	+0,28	-25	-1,97	+0,21	0,72
6	3-Cl	3,81	+0,67	-65	-1,97	+0,21	0,61
7	2-Cl	2,89	+1,28	-78	-1,97	+0,21	+0,64
8	2,4-Cl <sub>2</sub>	2,76	+1,51	-107	-1,83	+0,35	0,52
9	4-Br	3,97	+0,28	-50	-1,94	+0,24	0,41
10	3-Br	3,81	+0,39	-62	-1,90	+0,28	0,96
11	2-Br	2,85	+1,35	-90	-1,92	+0,26	0,45
12	4-CH <sub>3</sub>	4,35	-0,15	-8	-2,28	-0,10	0,72
13	2-CH <sub>3</sub>	3,79	+0,41	+26	-2,21	-0,03	0,89
14	4-CH <sub>3</sub>	4,37	-0,17	+32	-2,26	-0,08	0,72

№	Замеситель	$pK_A(H_2O)$	$\phi$	Потенц. полужетр. $\Delta E_{I/2, MB}$	Полнотраф. данные $E_{I/2, B}$ (вас. н.э.)	$\Delta E_{I/2, B}$	$\alpha$
15	3-CH <sub>3</sub>	4,25	-0,07	+12	-2,21	-0,08	0,61
16	4-CH <sub>3</sub>	4,50	-0,27	+85	-2,37	-0,19	0,72
17	4-NH <sub>2</sub>	4,92	-0,66	+98	-2,55	-0,37	0,64
18	3-NH <sub>2</sub>	4,74	-0,16	+23	-2,32	-0,14	0,68
19	2-NH <sub>2</sub>	4,97	-	-20	-2,35	-0,17	0,89
20	4-OH	4,54	-0,36	-16	-2,23	-0,05	0,64
21	3-OH	4,08	0,00	-12	-2,24	-0,06	0,64
22	2-OH	2,99	+1,22	-252	-1,91	+0,27	0,18
23	2,4-(OH) <sub>2</sub>	3,29	+0,86	-190	-2,02	+0,16	0,43
24	3,4-(OH) <sub>2</sub>	4,48	-0,36	-	-2,49	-0,81	0,59
25	2,3,4-(OH) <sub>3</sub>	-	+0,85	-182	-2,08	+0,15	0,28
26	3,4,5-(OH) <sub>3</sub>	4,40	-0,36	-	-2,50	-0,32	0,64
27	3,5-Cl <sub>2</sub> -2,4-(OH) <sub>2</sub>	-	+1,60	-300	-	-	-
28	4-NO <sub>2</sub>	3,40	+0,78	-115	-	-	-
29	3-NO <sub>2</sub>	3,46	+0,71	-125	-	-	-
30	2-NO <sub>2</sub>	2,20	+1,99	-188	-	-	-
31	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,43	+2,77	-265	-	-	-
32	3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,80	+1,42	-235	-	-	-
33	2-Cl-3-NO <sub>2</sub>	2,06	+1,99	-148	-	-	-
34	2-Cl-4-NO <sub>2</sub>	2,00	+2,06	-165	-	-	-
35	2-Cl-5-NO <sub>2</sub>	2,21	+1,99	-152	-	-	-

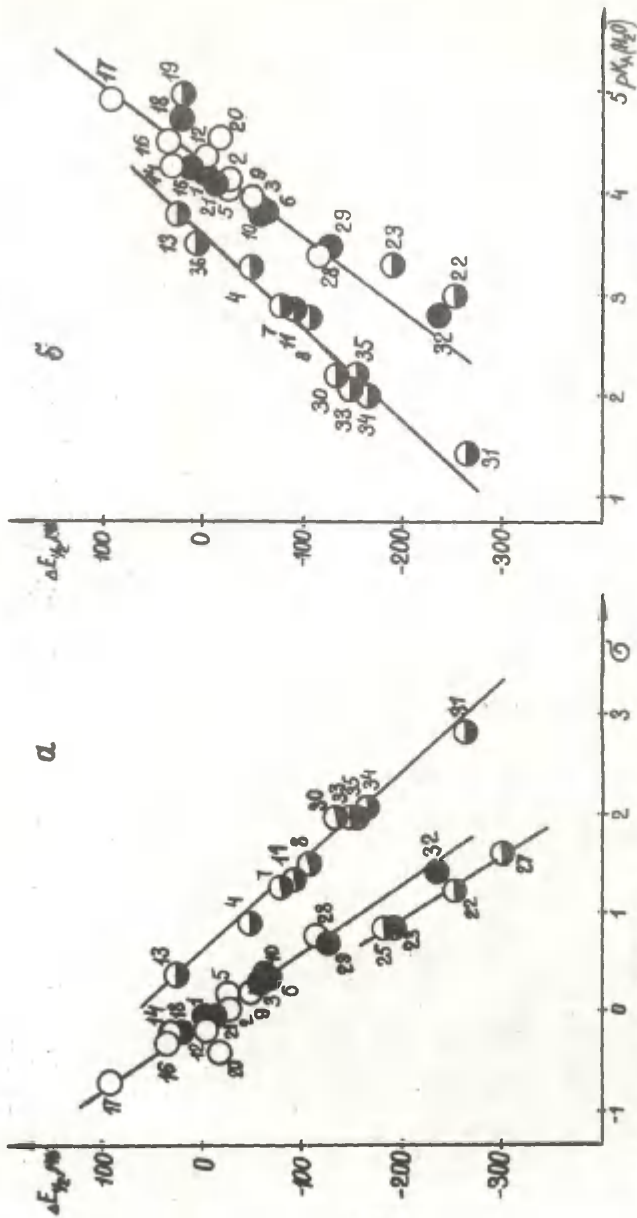


Рис. 1. Зависимость потенциалов полунейтрализации  $\Delta E_{I/2}$  бензойных кислот в среде ДМАА  
 а) от  $\sigma$ -констант, б) от  $pK_A(H_2O)$

○ — о-замещенные, ◐ — м-замещенные, ● — п-замещенные кислоты.  
 Нумерация точек соответствует порядковым номерам кислот в табл. I.

Проведенное сопоставление показывает, что, как и в случае ДМСО, при переходе от воды к ДМАА серия бензойных кислот распадается на три подсерии: кислоты, содержащие только м- и п-заместители; кислоты, содержащие о-заместители, кроме оксизамещенных, а также о-, м- и п-заместители; кислоты, содержащие о-оксизаместители. Сопоставление  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.) в среде ДМАА с  $pK_A(H_2O)$  кислот подтвердило наличие двух первых подсерий бензойных кислот; к сожалению, для двух из четырех о-оксизамещенных кислот неизвестны значения  $pK_A(H_2O)$  (рис.1б).

При переходе от воды к ДМАА о-замещенные кислоты ослабляются в большей степени, чем соответствующие м- и п-замещенные, а о-окси- и о-аминозамещенные усиливаются вследствие анионной стабилизации за счет внутримолекулярной водородной связи.

Ослабление о-замещенных бензойных кислот в неводных средах по сравнению с их поведением в водных растворах — общая закономерность. Чартон<sup>7</sup> объясняет это явление тем обстоятельством, что у о-замещенных бензойной кислоты плоскость, в которой лежит  $COOH$ -группа, повернута вокруг связи  $C-C$  относительно плоскости бензольного кольца. Образуемый при этом угол между плоскостями зависит от радиуса заместителя и полярности растворителя: угол тем больше, чем больше радиус заместителя и чем меньше полярность среды. Некомпланарность  $COOH$ -группы приводит к уменьшению резонансного взаимодействия между заместителем и реакционным центром, что в конечном итоге понижает не только силу о-замещенных кислот, но и значение  $\sigma$ -константы. Дополнительным подтверждением представлений Чартона является также тот факт, что незамещенная бензойная кислота всегда не лежит на соответствующей зависимости для о-замещенных кислот, поскольку для бензойной кислоты компланарность  $COOH$ -группы не нарушается.

В табл.2 приведены корреляционные уравнения, описывающие зависимости потенциалов полунейтрализации кислот от

$\sigma$  и  $pK_A(H_2O)$ . Коэффициенты корреляции и стандартные отклонения определения  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.) по этим уравнениям на основе  $\sigma$  и  $pK_A(H_2O)$  подтверждают наличие вышеуказанных подсерий замещенных бензойной кислоты. Наклоны зависимостей  $\Delta E_{I/2}$  (потенц.) на единицу  $\sigma$  и  $pK_A(H_2O)$  свидетельствуют о том, что ДМАА в отношении бензойных кислот обладает таким же высоким дифференцирующим действием, как и другие апротонные диполярные растворители: диметилформамид, диметилсульфоксид и ацетонитрил <sup>4,5</sup>.

Таблица 2

Корреляционные уравнения зависимостей потенциалов полунейтрализации бензойных кислот от  $\sigma$ -констант и  $pK_A(H_2O)$

Замещенные кислоты	$n$	Уравнения	$r$	$S, мВ$
мета и пара	18	$\Delta E_{I/2} = -(147,5 \pm 12,3)\sigma$	0,971	18
орто	10	$\Delta E_{I/2} = -(114,1 \pm 5,1)\sigma + (70 \pm 8)$	0,983	13
орто-окси	4	$\Delta E_{I/2} = -(156,4 \pm 9,1)\sigma - (53 \pm 10)$	0,991	8
мета и пара	18	$E_{I/2} = (138,6 \pm 2,2)pK - (597 \pm 10)$	0,963	20
орто	10	$E_{I/2} = (109,5 \pm 6,0)pK - (395 \pm 11)$	0,972	16

Сопоставление потенциалов полуволн восстановления бензойных кислот в среде ДМАА с  $\sigma$ -константами и  $pK_A(H_2O)$  показало, что при переходе от воды к неводному растворителю серия кислот распадается на три подсерии: кислоты с м-заместителями, п-заместителями и о-заместителями, соответственно. Соответствующие графические зависимости приведены на рис.2, а уравнения, описывающие эти зависимости, - в табл. 3.

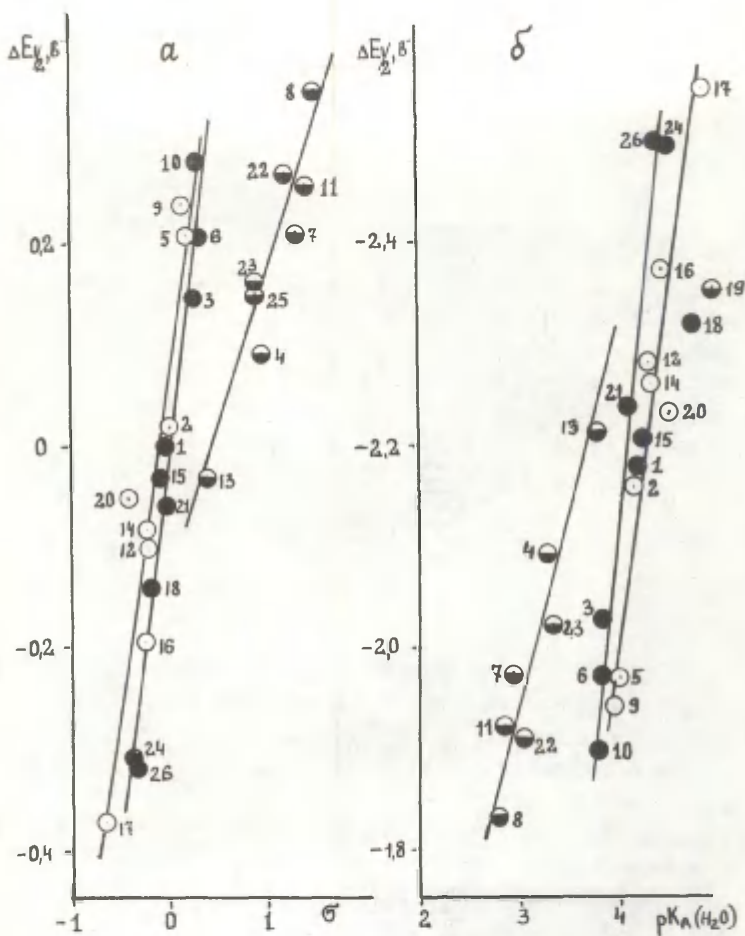


Рис.2. Зависимость потенциалов полуволн бензойных кислот в среде ДМАА  
а) от  $\sigma$ -констант, б) от  $pK_A(H_2O)$ .  
Обозначения те же, что на рис.1.

Таблица 3

Корреляционные уравнения зависимостей потенциалов полу-  
воли восстановления бензойных кислот от  $\sigma$ -констант и  
 $pK_A (H_2O)$

Замещенные кислоты	$n$	Уравнения	$r$	$s, B$
мета	9	$\Delta E_{I/2} = (0,712 \pm 0,038)\sigma$	0,985	0,04
пара	8	$\Delta E_{I/2} = (0,610 \pm 0,030)\sigma$	0,944	0,07
орто	8	$\Delta E_{I/2} = (0,317 \pm 0,030)\sigma - (0,15 \pm 0,03)$	0,952	0,04
мета	8	$E_{I/2} = -(0,806 \pm 0,013)\sigma + (1,13 \pm 0,05)$	0,955	0,07
пара	8	$E_{I/2} = -(0,611 \pm 0,012)\sigma + (0,44 \pm 0,05)$	0,947	0,07
орто	7	$E_{I/2} = -(0,335 \pm 0,012)\sigma - (0,95 \pm 0,04)$	0,948	0,04

Аналогичное с потенциометрическим поведением показывают о-замещенные кислоты в среде ДМАА при полярографическом исследовании: при переходе от воды к ДМАА о-замещенные ослабевают в большей степени, чем м- и п-замещенные. о-Оксизамещенные кислоты при полярографическом исследовании не отличаются от других о-замещенных, что объясняется, как указывалось в работах <sup>2,3</sup>, различием условий потенциометрического и полярографического исследования кислот в среде апротонных дипольных растворителей.

Как и в случае ДМФА и ДМСО <sup>2,3</sup>, имеет место качественная корреляция между потенциалами полунейтрализации и потенциалами полуволи восстановления кислот в среде ДМАА (рис.3).



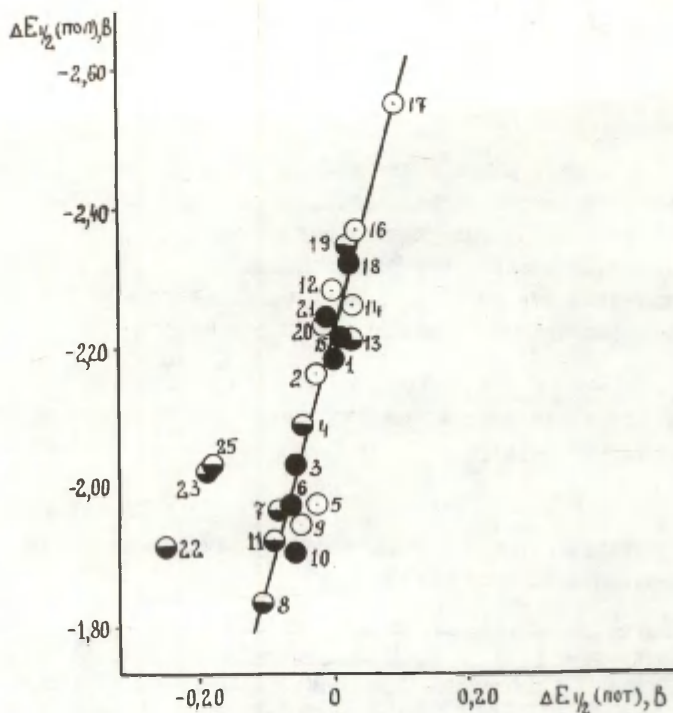


Рис.3 . Зависимость между  $E_{I/2}$  полярографического восстановления и потенциметрического титрования бензойных кислот в среде ДМАА. Обозначения те же, что на рис.1.

Дифференцирующее действие ДМАА при полярографическом исследовании кислот в 3,5 раза больше, чем при потенциометрическом:

$$E_{1/2}/\text{поляр}/ = -(3,56 \pm 0,01) \Delta E_{1/2}/\text{потенц}/ - (2,21 \pm 0,04)$$

$$n = 2,1; \quad \alpha = 0,937; \quad \delta = 0,07 \text{ В}$$

Таким образом, установлено, что апротонные диполярные растворители (ДМФА, ДМСО, ДМАА) оказывают значительно большее дифференцирующее действие на полярографическое поведение кислот, чем на потенциометрическое. Если пересчитать значения  $\rho_{\pi}$ -констант, полученные из полярографических данных, в обычную химическую шкалу<sup>8</sup>:

$$\rho = (n \alpha F / 2,3 RT) \rho_{\pi},$$

то для исследованных растворителей получаются следующие данные (табл. 4).

Таблица 4

Константы реакции  $\rho$  для м- и п-замещенных бензойной кислоты в неводных растворах

Растворители	Потенциометрические данные	$\rho$	
		Полярографические данные $n_{\alpha} = 1; \alpha = 0,5$	Фоновый электродит
ДМФА	2,46	3,81	0,05M(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ
ДМСО	2,79	4,55	0,05M(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NJ
ДМАА	2,50	5,35	0,2M(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NJ

Высокие значения  $\rho$ -констант обычно объясняют степенью полярности переходного состояния. Вероятно, электрохимическое восстановление бензойных кислот на РКЭ сопровождается значительной поляризацией молекул, что и приводит

не только к увеличению  $\rho$ -константы, но и изменению характера электронного влияния заместителей на реакционный центр. Поскольку относительное расположение подсерий м-, п- и о-замещенных бензойной кислоты при полярографическом поведении указывает на усиление п-замещенных по сравнению с м- и, тем более, о-замещенными, это свидетельствует об увеличении резонансного взаимодействия п-заместителей с реакционным центром, происходящим под действием сильного электрического поля электрода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимия металлов в неводных растворах, пер. с англ. под ред. Я.М. Колотыркина, "Мир", М., 1974, стр. 28.
2. Л.Н. Быкова, С.И. Петров, Л.Я. Жейфец, Л.А. Карасева, Реакц. спос. орган. соед., II, вып. 4, 869 (1975).
3. Л.Н. Быкова, С.И. Петров, Л.А. Карасева, Е.М. Горынина, А.Д. Галицын, Реакц. спос. орган. соед., II, вып. I, 55 (1975).
4. G.B. Berlin, D.D. Perrin, Quart. Revs. London Chem. Soc., 20, 75 (1966); Усп. химии, 37, 1302 (1968).
5. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского университета, 1966, стр. 85.
6. G. Kortum, W. Vogel, K. Andrussov, Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, Butterworths, London, 1961.
7. M. Charton, B.I. Charton, J. Org. Chem., 33, 3872 (1968).
8. С.Г. Майрановский, Я.П. Страдынь, В.Д. Безуглый, Полярография в органической химии, "Химия", Л., 1975, стр. 106.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ  
В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА

И.Н.Быкова, С.И.Петров, В.В.Богословский, Т.Н.Богословская  
Московский текстильный институт  
Московский технологический институт пищевой промышленности

Поступило 17 января 1977 г.

Исследована реакционная серия замещенных бензойной кислоты при восстановлении на ртутном каплющем электроде /РКЭ/ в среде ацетонитрила /АН/. Показано, что существует линейная зависимость между предельным током и концентрацией кислот. Измерены потенциалы полуволн  $E_{T/2}$  для 23 бензойных кислот. Наличие линейной зависимости между потенциалами полуволн восстановления кислот в среде АН и в среде диметилформамида /ДМФА/, диметилсульфоксида /ДМСО/, диметилацетамида /ДМАА/ свидетельствует о едином механизме восстановления кислот в этих растворителях. Сопоставление  $E_{T/2}$  восстановления кислот в среде АН с  $\sigma$ -константами заместителей и  $pK_A/H_2O$  показало, что о-замещенные кислоты образуют отдельную реакционную подсерию. М- и п-замещенные кислоты образуют реакционные подсерии, которые мало различаются между собой. Дифференцирующее действие АН на полярографическое поведение бензойных кислот выражено несколько слабее, чем ДМФА, ДМСО и ДМАА. Показан сложный характер восстановления бензойных кислот, связанный с процессами кислотно-основного равновесия в среде АН.

Восстановлению протонных кислот в неводных средах посвящено большое количество работ I-II, однако единого

мнения о механизме восстановления пока нет. Авторы работы<sup>3</sup> считают, что полярографические волны органических кислот представляют сумму диффузионного тока по ионам водорода и квазидиффузионного по недиссоциированным молекулам кислоты. Существует также мнение, что при восстановлении бензойной кислоты в ДМФА 20% кислоты восстанавливается по группе  $>C=O$ , а остальные 80% играют роль доноров протона<sup>8</sup>. Высказано предположение, что механизм восстановления кислот в неводных средах сводится к необратимому разряду ионов водорода на ртути<sup>5,12</sup>.

Об участии ионов водорода в электрохимическом восстановлении кислот указывают найденные в работах<sup>6,9,10</sup> зависимости между потенциалами полуволн  $E_{1/2}$ , потенциалами полунейтрализации в неводных растворителях и показателем констант диссоциации в воде. Установлено, что дифференцирующее действие неводных растворителей приводит к тому, что в случае ДМФА, ДМСО и ДМАА для м-, п- и о-замещенных бензойных кислот наблюдается не только наличие отдельных зависимостей  $E_{1/2} = f [pK_A/H_2O/]$ , но и значительное дифференцирование величин  $E_{1/2}$  внутри каждой подсерии<sup>9,10,13</sup>.

Как продолжение этих работ, задачей настоящего исследования явилось изучение полярографического поведения замещенных бензойной кислоты в среде АН. Ацетонитрил так же, как и ДМФА, ДМАА и ДМСО характеризуется высокой полярностью, незначительными кислотными свойствами и, в противоположность ранее исследованным растворителям, малой основностью.

Полярографическим методом в среде АН исследовано<sup>23</sup> бензойных кислоты, имеющие галоген-, amino-, окси-заместители в м-, п- и о-положении по отношению к карбоксильной группе. Измерение потенциалов полуволн проводили на полярографе ППП-1 в постоянноточковом режиме. Характеристики капилляра:  $m = 0,925$  мг/сек,  $\tau = 7,5$  сек,  $m^{2/3} \tau^{1/6} = 1,6$  мг<sup>2/3</sup> сек<sup>-1/2</sup> в растворе фона без наложения напряжения. Полярограммы снимались в трехэлектродной термостатирован-

ной ячейке при  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . В качестве электрода сравнения был использован электрод  $\text{Ag}/0,01\text{M AgNO}_3 + 0,1\text{M Et}_4\text{NClO}_4 // 0,1\text{M Et}_4\text{NO}_4$ , предложенный Плесковым<sup>14</sup>. В ацетонитриле эта система обратима с высоким током обмена, подчиняется уравнению Нернста, стабильна. Потенциал, использованного нами электрода, относительно насыщенного каломельного электрода /н.к.э./ составлял 0,293 в., что согласуется с данными работы<sup>15</sup>.

В качестве фона был использован 0,1 М раствор перхлората тетраэтиламмония /ПТЭА/, полученный и перекристаллизованный по методике<sup>16</sup>. Ацетонитрил очищали по методике<sup>17</sup>, для перегонки использовали насадочную ректификационную колонку  $L=1,2\text{ м.}$ ,  $D=5\text{ см.}$  (насадка — кварцевые кольца). Содержание воды в АН, определенное кулонометрическим методом<sup>18</sup>, составляло 0,005 — 0,01%. Кислоты марки "ч" и "хч" очищали возгонкой или перекристаллизацией из воды и спирта. Для удаления кислорода из исследуемых растворов перед полярографированием их продували в течение 15 минут аргоном или азотом марки "осч", предварительно пропущенным через склянку с ацетонитрилом.

При определении потенциалов полуволн для всех кислот полярографировали растворы, как правило, трех концентраций, для каждой из которых снимали не менее двух кривых. Интервал исследованных концентраций для бензойных кислот составлял от  $4 \cdot 10^{-5}\text{ М}$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ . Нижний предел концентраций лимитируется ухудшением формы волны при увеличении чувствительности прибора из-за влияния емкостного тока. До концентрации  $\sim 8 \cdot 10^{-4}\text{ М}$  большинство кислот в АН дают хорошо выраженные волны. При дальнейшем увеличении концентрации деполяризатора на полярограммах появляются максимумы, затрудняющие вычисление параметров полярографической волны. Подобное явление было также отмечено в работах<sup>8-11</sup>. При увеличении концентрации фонового электролита до 0,2 М максимумы на полярограммах кислот наблюдаются уже при концентрации  $5 \cdot 10^{-4}\text{ М}$ .



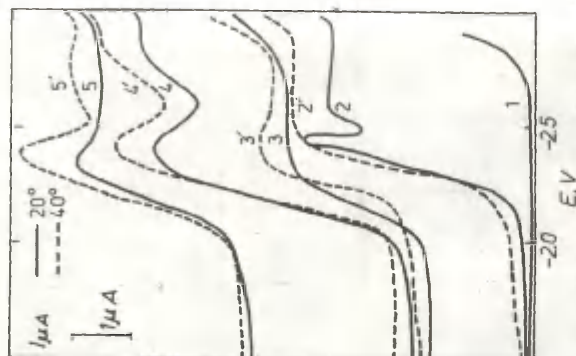
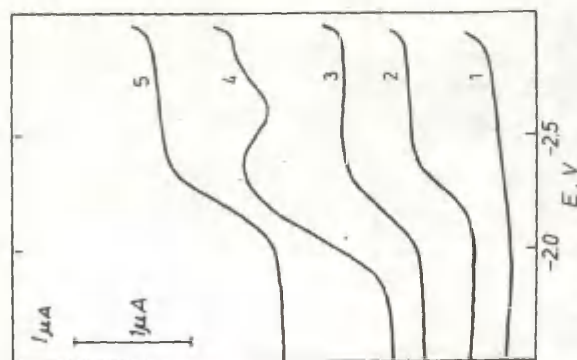


Рис. 1. Полярограммы бензойных кислот в среде ацетонитрила на фоне  $0,1\text{M}$  ПТЭА при различных концентрациях и температурах: 1-фон, 2-бензойная кислота  $2,01 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , 3-  $1,33 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , 4-  $п\text{-}$ эксобензойная кислота  $2,3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , 5-  $м\text{-}$ ортобензойная  $2,33 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , 6/8,  $1,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , 5- салициловая  $2,65 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , 6/7,  $2,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .

Кривые 2-5 при  $t = 20^\circ\text{C}$ , 2'-5' - при  $t = 40^\circ\text{C}$ .



На рис. 1а представлены полярограммы некоторых бензойных кислот при концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  М. При данной концентрации только на полярограммах галоген-замещенных кислот наблюдается вторая волна в более отрицательной области потенциалов, которая, по-видимому, относится к восстановлению галоген-заместителя.

На рис. 1б приведены полярограммы тех же кислот, но при более высоких концентрациях  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  М. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации кислот на полярограммах наблюдается появление максимумов. На сложную природу этих максимумов указывает то обстоятельство, что их форма чрезвычайно чувствительна к концентрациям и изменению температуры. С целью выяснения наблюдаемых явлений полярографирование бензойных кислот было проведено в переменноточковом режиме (анализ " $\wedge$ " и емкость " $\sim$ "). Результаты этих исследований будут обсуждены в последующих сообщениях. Однако следует указать, что при полярографировании в переменноточковом режиме, как правило, восстановление таких кислот сопровождается появлением двух пиков, соотношение высот между которыми зависит также от природы кислоты, её концентрации, температуры раствора и других факторов. Наблюдаемые при этом изменения емкости двойного электрического слоя также показывают на сложную природу максимумов. Вероятно, при их интерпретации необходимо учитывать как процессы сорбции деполаризатора или продуктов его восстановления, так и дополнительные кислотно-основные равновесия, свойственные бензойным кислотам в среде АН <sup>19</sup>.

Предельные токи восстановления кислот в исследованном интервале линейно зависят от концентрации. Однако при одинаковых концентрациях различных кислот эти токи значительно различаются: чем в более положительной области потенциалов восстанавливается кислота, тем в большей степени возрастает предельный ток с увеличением концентрации кислоты. Это согласуется с концепцией Майрановского <sup>3</sup> при условии, что потенциал полуволны  $E_{1/2}$  кислоты

определяется силой данной кислоты в условиях полярографирования<sup>9,10</sup>.

Измеренные значения потенциалов полуволи замещенных бензойной кислоты в среде АН относительно н.к.э. приведены в таблице I. Средняя квадратичная ошибка единичного измерения  $E_{1/2}$  составляла 16 мв. (при числе степеней свободы  $f=110$ ).

Таблица I  
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАМЕЩЕННЫХ  
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА

№ п/п:	Заместитель:	$E_{1/2}$ , в. отн.	$\Delta E_{1/2}$ , в. н.к.э.	№ п/п:	Заместитель:	$E_{1/2}$ , в. отн.	$\Delta E_{1/2}$ , в. н.к.э.
I	H	-2,00	0,00	I3	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-2,13	-0,13
2	4-F	-2,02	-0,02	I4	4-CH <sub>3</sub>	-2,13	-0,13
3	3-F	-1,90	+0,10	I5	3-CH <sub>3</sub>	-2,04	-0,04
4	2-F	-1,99	+0,01	I6	4-CH <sub>3</sub> O	-2,17	-0,17
5	4-Cl	-1,85	+0,15	I7	4-NH <sub>2</sub>	-2,18	-0,18
6	3-Cl	-1,90	+0,10	I8	3-NH <sub>2</sub>	-2,11	-0,11
7	2-Cl	-1,84	+0,16	I9	2-NH <sub>2</sub>	-2,07	-0,07
8	2,4-Cl <sub>2</sub>	-1,79	+0,21	20	4-OH	-1,98	+0,02
9	4-Br	-1,81	+0,19	21	3-OH	-2,00	0,00
10	3-Br	-1,85	+0,15	22	2-OH	-1,92	+0,08
11	2-Br	-1,81	+0,19	23	2,4-(OH) <sub>2</sub>	-1,95	+0,05
12	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-2,13	-0,13				

Для построения зависимостей  $E_{1/2}$  от  $pK_A(H_2O)$  и  $E_{1/2}$  от  $\sigma$  - констант заместителей использовались значения  $pK_A(H_2O)$  и  $\sigma$  - констант из работ<sup>20-22</sup>. Сопоставление величин  $E_{1/2}$  кислот в среде АН с  $pK_A(H_2O)$  и  $\sigma$  - константами заместителей показало, что бензойные кислоты, содержащие в молекуле о-заместители, четко образуют отдельную подсерию. Что касается м- и п-замещенных кислот, то образуемые ими зависимости очень близки между собой и практически сливаются в общую зависимость /рис. 2а и 2б/.

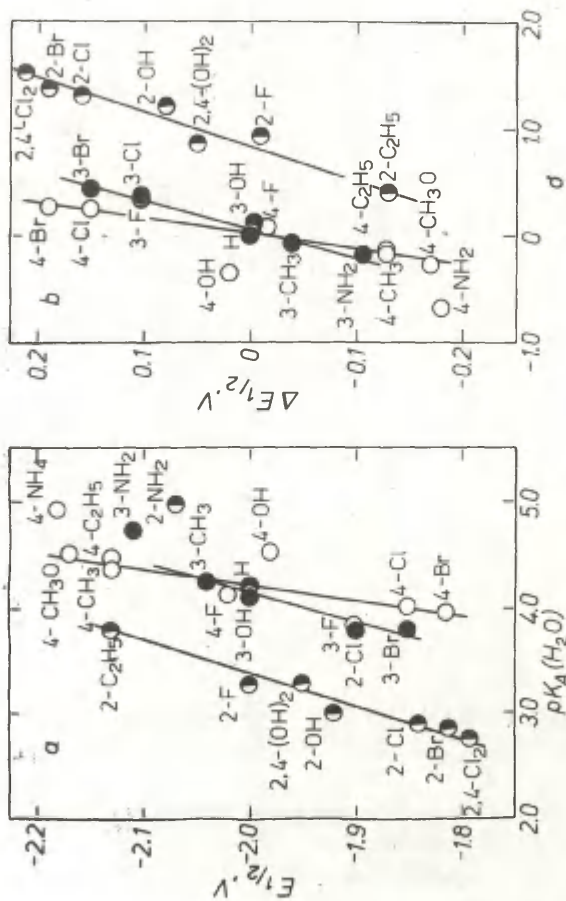


Рис. 2. Зависимость потенциалов полуваги бензойных кислот  
а/ от  $pK_A/H_2O$ , б/ от  $\sigma$  — констант заместителей  
● — м-замещенные, ○ — п-замещенные, ◐ — о-замещенные кислоты.

Образование отдельной зависимости  $E_{I/2}$  от  $pK_A(H_2O)$  для кислот, содержащих о-заместители, можно объяснить ослаблением о-замещенных бензойных кислот в среде АН, как и в других апротонных диполярных растворителях<sup>9,10,13</sup>. Ослабление силы этих кислот происходит за счет уменьшения резонансного взаимодействия между заместителем и реакционным центром под влиянием менее полярной, чем вода, среды, как это объяснено в работе<sup>23</sup>. Это приводит также и к меньшему наклону зависимости  $E_{I/2}$  от  $pK_A(H_2O)$  для о-замещенных кислот по сравнению с аналогичной зависимостью для м- и п-замещенных кислот.

Аномально ведут себя те кислоты, которые имеют заместители  $NH_2$  в о-, м- и п-положении и  $OH$ - в п-положении. Это может быть связано как с их более сложным полярно-графическим поведением в среде АН, так и с состоянием кислотно-основных равновесий их растворов в АН. В тех случаях, когда на полярограммах наблюдается двухступенчатое восстановление кислот/рис.1б, кривые 2 и 5/, потенциалы восстановления вторых волн не дают отклонения от корреляционных зависимостей.

С использованием метода наименьших квадратов выведены корреляционные уравнения для м-, п- и о-замещенных кислот. Рассчитаны коэффициенты корреляции  $r$  и стандартные отклонения  $S$  / (таблица 2). Так как  $E_{I/2}$  для о-, м- и п-  $NH_2$  кислот, а также для п-ОН кислоты отклоняется от зависимостей  $E_{I/2} = f[pK_A(H_2O)]$  и  $E_{I/2} = f(\phi)$  более, чем на  $2S$ , то соответствующие уравнения выведены без учета этих кислот.

Корреляционные уравнения зависимостей потенциалов полуволн полярнографического восстановления замещенных бензойной кислоты от  $pK_A(H_2O)$  и  $\phi$ -констант

Таблица 2

Замещенные кислоты	n	Уравнения	r	S, В
1	2	3	4	5
орто	7	$E_{I/2} = -(0,327 \pm 0,007)pK - (0,90 \pm 0,07)$	0,976	0,03
	7	$\Delta E_{I/2} = (0,310 \pm 0,027)\phi - (0,25 \pm 0,03)$	0,971	0,02

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5
мета	6	$E_{I/2} = -(0,365 \pm 0,014) \pm (0,48 \pm 0,02)$	0,954	0,02
	7	$\Delta E_{I/2} = (0,395 \pm 0,017) \pm$	0,970	0,02
пара	6	$E_{I/2} = -(0,708 \pm 0,012) \pm (0,98 \pm 0,06)$	0,966	0,04
	6	$\Delta E_{I/2} = (0,694 \pm 0,030) \pm$	0,979	0,03

С целью выяснения общего характера восстановления замещенных бензойной кислоты в исследованных ранее растворителях/ДМСО, ДМФА и ДМАА/ и в АН, проведено сопоставление потенциалов полуволн бензойных кислот в среде АН с потенциалами полуволн в других растворителях. Установлен линейный характер зависимости между сопоставляемыми величинами. В подтверждение этого на рис.3 в качестве примера приведена зависимость между потенциалами полуволн кислот в среде АН и ДМФА, а в таблице 3, корреляционные уравнения, характеризующие эти зависимости.

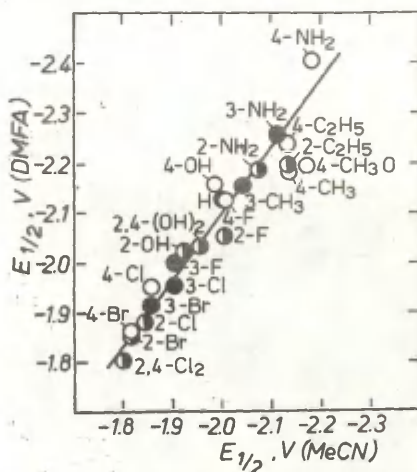


Рис.3 Сопоставление потенциалов полуволн замещенных бензойной кислоты в АН с потенциалами полуволн в ДМФА.

Таблица 3  
Зависимость потенциалов восстановления  
замещенных бензойной кислоты в среде АН и  
других апротонных диполярных растворителях.\*

Сравниваемые n Растворители	Уравнения	z	S, B
АН - ДМСО	23 $E_{I/2} = (0,675 \pm 0,011) E_{I/2} - (0,57 \pm 0,02)$	0,956	0,04
АН - ДМАА	23 $E_{I/2} = (0,604 \pm 0,010) E_{I/2} - (0,69 \pm 0,02)$	0,937	0,04
АН - ДМФА	23 $E_{I/2} = (0,759 \pm 0,007) E_{I/2} - (0,41 \pm 0,02)$	0,967	0,03

\* Значения потенциалов полуволн для кислот в среде ДМФА, ДМСО и ДМАА взяты из работ <sup>9,10,13</sup>.

Как видно из рис. 3, АН так же как и другие апротонные диполярные растворители проявляет дифференцирующее действие по отношению к кислотам. Причем высокий коэффициент корреляции уравнений показывает, что замещенные бензойной кислоты в среде апротонных диполярных растворителей восстанавливаются по единому механизму. Однако дифференцирующее действие АН на  $E_{I/2}(\text{поляр.})$  выражено слабее, чем в случае ДМСО, ДМФА и ДМАА. Возможно, это связано с осложнениями при восстановлении кислот в АН, на которые указывалось выше.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Майрановский С.Г., Каталитические и кинетические волны в полярографии, "Наука", М., 1966, стр. 27.
2. Майрановский С.Г., Безуглый В.Д., Страдынь Я.П., Полярография в органической химии, М., "Химия", 1975, стр.63, 261-272.
3. Майрановский С.Г., Нейман М.Б., Докл. АН СССР, 1952, 82, №1, 93-96.
4. Coetzee J.F., Kolthoff J.M., J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, №23, 6110-6115.
5. Elving P.J., Spritzer M.S., Talanta, 12, No 12, 1243, 1965.
6. Хейфец Л.Я., Прихиялговская Н.М., Дмитриевская Л.Н., ЖОХ, 1971, 43, 510-513.
7. Tjuji K., Elving P.J., Anal. Chem., 1969, 41, No 2, 286-294.
8. Fiordiponti P., Rallo F., Rampazzo L., Annal. Chim. (Ital) 1970, 60, №7, 497-505.
9. Быкова Л.Н., Петров С.И., Хейфец Л.Я., Карасева Л.А., в сб. "Реакц. способ. орган. соед.", Тарту, 1975, II, вып.4(42), 869-882.
10. Быкова Л.Н., Петров С.И., Карасева Л.А., Горынина Е.М., Галицын А.Д., в сб. "Реакц. способ. орган. соед." Тарту, 1975, I2, вып. I(43), 55-68.
11. Takahashi R., Elving P.J., Israel. J. Chem., 1966, 4, 195-199.
12. Nelson R.F., Adams R.N., Electroanalyt. Chem., 1968, I6, 439.
13. Карасева Л.А., Автореферат диссертации, М., МГУ, 1976, 25.
14. Плесков В.А., Ж.физ.химии, 1948, 22, 351-354.
15. Larson R.C., Iwamoto R.T., Adams R.N., Anal. Chim. Acta, 1961, 25, 371-374.
16. Zahradnik R., Parkánji C., Talanta, 1965, I2, 1289-1297.
17. Coetzee I.F., Gunnigham G.R., Megwire D.K., Padmanabhan G. Anal. Chem., 1962, 34, №9, 1139-1143.

18. Петров С.И., Стародубцева А.И., Трушковская Г.И.,  
в сб. Методы и приборы для анализа жидких сред,  
Тбилиси, 1975, 153-158.
19. Kolthoff J.M., Contooni M.K. Jr., J. Amer. Chem. Soc.,  
1970, 92, 7025-7031.
20. Kortum G., Vogel W., Andrussov K., Dissociation Constants  
of Organic Acids in Aqueous Solution, Butter-Worths, 1961
21. Жданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в  
органической химии, Изд. РГУ, 1966, стр. 85.
22. Berlin G.B., Perrin D.D., Quart. Revs., London Chem. Soc.,  
1966, 20, 75; Успехи химии, 1968, 37, 1302.
23. Charton M., Charton B.J., J. Org. Chem., 1968, 33,  
3872.
24. Доерфель К., Статистика в аналитической химии, М.,  
Мир, 1969, стр. 210.

УДК 547.631.4 : 541.651.7.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ. XXXI ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ КАРБИНОЛЬНОМ УГЛЕРОДЕ В СОЕДИНЕНИЯХ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ НА ВЕЛИЧИНЫ РЕАКЦИОННЫХ КОНСТАНТ ПРИ ИОНИЗАЦИИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ.

В.С.Шкляев.

Пермский фармацевтический институт







Поступило 22 января 1977 г.

Сопоставлены реакционные константы ( $p^+$ ) ионизации в серной кислоте 10 реакционных серий диарилкарбинолов, замещенных I, I-диарилалканолов и N-замещенных амидов диарилгликолевых кислот. Показано, что абсолютные значения реакционной константы  $p^+$  зависят от характера третьего заместителя при карбинольном углероде. Высказано предположение, что причиной этого являются пространственное ингибирование и эффект гиперконъюгации.

В предыдущем сообщении I было показано, что характеристики электронных спектров ионных форм I, I-диарил-2-(N-бензиламино)этанолов и N-бензиламидов диарилгликолевых кислот, а также константы ионизации этих соединений в серной кислоте и реакционные константы существенно зависят от строения группы, непосредственно примыкающей к карбокатионному центру.

Представляло интерес проследить эту зависимость на примере большего числа реакционных серий. Ранее были опубликованы результаты изучения ионизации замещенных I, I-диарилалканолов и амидов диарилгликолевых кислот в серной кислоте I, 3-II. Путем статистической обработки этих данных были отобраны реакционные серии представленные в таблице I. За критерий при отборе

Значения реакционных констант  $\rho^+$  ионизации соединений с диарилметильными группами.  $Ar_2C(OH)-X-R$

№	R	X	$\rho^+$	$\rho K_R^+$	$\Sigma$	$\Sigma$	Лит.
I	H	нет	$-4.72 \pm 0.54$	- 13.03	0.996	0.265	4
			$-4.98 \pm 0.51$	- 13.28	0.998	0.246	2
2.	$CH_2 - CH_3$	$CH_2$	$-3.77 \pm 1.29$	- 13.43	0.983	0.481	12
3.	$CH_2 - CH_2$ 	"	$-3.70 \pm 0.81$	- 13.09	0.993	0.258	11
4.	NH - $CH_2$ 	"	$-4.02 \pm 0.57$	- 17.47	0.997	0.162	10
5.	$CH_2$ 	"	$-4.17 \pm 0.48$	- 15.87	0.995	0.293	7
6.	NH - $CH_2$ 	CO	$-6.00 \pm 0.76$	- 15.99	0.992	0.497	I
7.	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	"	$-5.96 \pm$	- 14.96	0.996	0.411	9
8.	NHOH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> 	"	$-5.77 \pm 0.67$	- 15.59	0.998	0.290	13
9.	NHCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	"	$-6.67 \pm$	- 15.30	0.990	0.548	8
10.		"	$-6.39 \pm$	- 13.72	0.994	0.626	3
11.	R = Ar	нет	$-3.99 \pm 0.30$	- 6.79	0.995	0.496	2
12.	NH <sub>2</sub>	$CH_2$	$-4.72 \pm 0.78$	- 17.05	0.993	0.266	

приняты доверительные интервалы значений  $\rho^+$  соответствующих реакционных серий соединений, содержащих в качестве звена X  $\text{CH}_2$ - и  $-\text{CO}$ -группы. Основным условием для отбора являлось отсутствие перекрывания доверительных интервалов значений  $\rho^+$  между сериями с X =  $-\text{CH}_2$  и X = C=O.

Как показывает анализ представленных в таблице значений  $\rho^+$  последние также зависят от характера звена X.

Так, в случае, когда с карбинольным атомом углерода связан водород (серия I), значение  $\rho^+$  равно  $-4.72$  ( $4.98$ ). Если в качестве звена X присутствует  $\text{CH}_2$ -группа  $\rho^+$  принимает значения в пределах от  $-3.70$  до  $-4.17$  (серия 2-5). Замещение  $\text{CH}_2$ -группы на карбонильную приводит к возрастанию абсолютной величины реакционной константы (до  $-5.79$ — $-6.39$ ). Весьма вероятно, что такая зависимость  $\rho^+$  от характера заместителя при карбокатионном центре ионизированной молекулы не носит случайного характера.

Из общетеоретических соображений можно полагать, что карбокатионный центр и соседние с ним атомные группы взаимно влияют друг на друга и это находит отражение в таком параметре реакционной способности как реакционная константа  $\rho^+$ . В стабилизации карбокатиона помимо других факторов принимают участие и заместители в арильных радикалах. Как известно, наиболее сильно влияние заместителей в арильных радикалах при карбокатионном центре сказывается на ионизации в газообразном состоянии (ионизационные потенциалы замещенных бензильных радикалов коррелируют с  $\sigma^+$  с  $\rho^+ = -20$ <sup>14</sup>). В растворах, за счет сольватационных эффектов происходит снижение величины  $\rho^+$  (например, для сольволиза трет.-кумилхлорида  $\rho^+ = -4.54$ <sup>15</sup>). Изменение пространственных условий у реакционного центра может существенно влиять на доступность его для сольватации<sup>16</sup>.

Ионизация диарилкарбинолов (серия I) характеризуется реакционной константой  $\rho^+ = -4.72$  ( $-4.98$ <sup>2</sup>),

которая отражает как чувствительность реакционного центра к замещениям в диарилметилольной группе, так и участие в стабилизации карбокатиона молекул растворителя. В этом смысле серию диарилкарбинолов можно взять за стандарт для сравнения с другими.

Можно было ожидать, что замещение атома водорода при карбинольном углероде в соединениях I серии на какие-либо радикалы вследствие возрастания пространственных помех сольватации, будет сопровождаться возрастанием абсолютного значения  $\rho^+$ . Это действительно наблюдается, когда вместо водорода вводятся N-замещенные карбоамидные остатки (серии 6-10). В этих сериях значения  $\rho^+$  колеблются в пределах от -5.77 до -6.39. Однако, если вместо водорода в соединения I серии ввести замещенные алкилы (серии 2-5), то реакционные константы по своей абсолютной величине вопреки ожиданиям не увеличиваются, а уменьшаются (до -3.70-4.17). Такой эффект замены CO-группы на  $-CH_2-$  дает основание полагать, что здесь основную роль в уменьшении доли участия заместителей в диарилметилольных группах в делокализации положительного заряда иона играет не только изменение условий его сольватации, но и другие факторы, влияние которых значительно перекрывает эффект пространственного ингибирования сольватации. В числе этих факторов может быть влияние положительного индуктивного эффекта алкильных заместителей<sup>17</sup>. Однако оно по своей интенсивности не может быть значительным<sup>28</sup>. Кроме этого в 4-5 сериях эти заместители, благодаря присутствию в цепи положительно заряженных атомов азота<sup>7-10</sup> проявляют сильный -У эффект, что должно привести к дестабилизации карбокатионного центра.

Вероятной причиной уменьшения величины  $\rho^+$  в соединениях 2-5 серий может быть гиперконъюгация.

Хотя представление о гиперконъюгации введено в обиход сравнительно давно, относительно реальности этого вида резонансного эффекта существуют противоре-



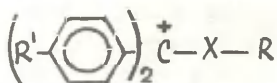
чивые сведения 18-22. Уязвимость этой концепции состоит в том, что она основывается на эффекте Бейкера-Натана<sup>23</sup>, который учитывает сравнительно небольшие различия во влиянии алкильных заместителей при двойных связях или ароматическом кольце на константы равновесий и скоростей реакций. Как показано в 19,22,24, во многих случаях такие различия могут быть объяснены и без привлечения представления о гиперконъюгации.

Однако в таких карбокатионах как алкилбензониевые, бензильные и др., где положительные заряды велики, гиперконъюгация может стать весьма существенным эффектом и различие между группами с разным числом атомов водорода при  $\beta$ -углероде должно четко выявиться<sup>25-27</sup>.

Так, по данным<sup>27</sup>, полученным методом МО для  $\beta$ -замещенных этил-, пропил- и бутил-катионов, значительный вклад в их стабилизацию вносит эффект гиперконъюгации C-H и особенно C-C-связей.

Диарилметилольная группа в молекулах соединений, входящих в серии I-10 является своеобразным индикатором, который достаточно чувствителен к различного рода влияниям.

В рассматриваемых сериях соединений при ионизации в серной кислоте образуются карбокатионы типа I.



Если  $X = \text{CH}_2$ , то благоприятные пространственные условия<sup>28</sup> делают возможным гиперконъюгационное взаимодействие между связями C-H и карбокатионным центром. Следствием этого

является уменьшение доли участия заместителей в делокализации положительного заряда на последнем, что выражается в уменьшении абсолютного значения реакционных констант  $\rho^+$ .

# Литература.

1. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, PCOC, 13, (1976)
2. N.C. Deno, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3051 (1955).
3. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, PCOC, 6, 669 (1969)
4. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, Ю.М.Чупина, ЖХХ, 43, 1867 (1969).
5. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, А.З.Коблова, В.И.Панцуркин З.Г.Калугина, PCOC, 6, 650, 664, (1969).
6. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, А.З.Коблова, В.И.Панцуркин, ЖОРХ, 6, 1055 (1970).
7. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, В.И.Панцуркин, Изв.вузов, сер.Химия и хим.техн., 15, 1351 (1972).
8. В.С.Шкляев, А.В.Милютин, Изв.вузов, сер.Химия и хим.техн., 16, 257 (1973).
9. В.С.Шкляев, Ю.М.Чупина, PCOC, 11, 197 (1974).
10. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, PCOC, 11, 563 (1975).
11. К.Д.Потемкин., В.С.Шкляев, "Материалы IV областной научно-технической конференции по химии и химической технологии" изд.Пермского политехнического института, Пермского Университета им.А.М.Горького, Пермского обл.правления ВХО им.Д.И.Менделеева. Пермь, 1973.г., часть 2, 48.
12. В.С.Шкляев, дисс.,Пермь, 1970.
13. В.С.Шкляев, Ю.М.Чупина., Изв.вузов, сер.Химия и хим.технология, в печати.
14. A. J. Harrison, D. Kevatle, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 777 (1961)
15. H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4979 (1958).
16. Дж.Хэммонд, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", изд. И.Л. 1960, 444.
17. N. Muller, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3489 (1958).
18. М.В.Базилевский, "Метод МО и реакционная способность органических соединений", М. изд. "Химия", 1969.
19. Ч.Каулсон, "Валентность", М. изд. "Мир", 1965.
20. V. J. Shiner, J. J. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1382 (1965).
21. P. B. de la Mar, *Tetrahedron*, 5, 107 (1959).

22. М. Дьюар, "Сверхсопряжение", М. изд. "Мир", 1965.
23. J. W. Baker, W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.* 1935, 1844.
24. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron*, 5, 166 (1959).
25. E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A. Taher, *J. Chem. Soc.*, 1940, 949.
26. C. W. L. Bevan, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Nature*, 171, 301 (1953).
27. L. Radom, J. A. Pople, D. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5935 (1972).
28. V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2655 (1960).

УДК 541.127:547.391 + 547.361

АЛКОГОЛИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ  $\alpha$ -ЭТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ  
III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРОТОНИЛХЛОРИДА С АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ

О.Е.Барановская, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, Г.А.Денис  
О.И.Мурашко, Л.М.Супик

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых  
АН УССР

Львовский ордена Ленина политехнический институт  
Кафедра технологии нефти и нефтехимического синтеза  
г. Львов, УССР

Поступило 25 января 1977 г.

Исследована скорость взаимодействия кротонилхлорида с аллиловым спиртом в эквимолекулярном соотношении в 20 различных растворителях и температурном интервале 20–50°. Определены активационные параметры процесса. Установлено отсутствие корреляции наблюдаемой скорости реакции с параметрами Кирквуда, Димрота, Браунштейна. Скорость алкоголиза коррелируется донорной силой растворителя  $DN$  Гутмана /  $r=0,889$ ,  $\rho=0,0706$ ,  $s=0,253$ /, что указывает на первоначальную стадию образования реагентами промежуточного комплекса. Сделанный вывод подтвержден обработкой величин константы скоростей по четырехпараметровому уравнению Коппеля-Пальма; образование донорно-акцепторного комплекса между кротонилхлоридом и аллиловым спиртом подтверждено также методами физико-химического анализа.

Согласно литературным данным порядок реакции спиртов с хлорангидридами кислот изменяется в зависимости от избытка спирта от 2 до 3, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия. Эти данные были подтверждены нами на примере алкоголиза кротонилхлорида аллиловым спиртом; при эквимолекулярном соотношении реагентов наблюдается общий

второй порядок реакции, при десятикратном избытке спирта - третий [1].

С целью более детального исследования механизма этой реакции нами было изучено влияние различных растворителей на скорость взаимодействия эквимолекулярных количеств аллилового спирта и хлорангидрида кротоновой кислоты, т.е. в случае соблюдения второго порядка реакции. Характер влияния растворителя на скорость реакции сложный, о чем свидетельствует применение для различных реакций многочисленных эмпирических зависимостей [2,3,4]. В большинстве случаев скорость реакции возрастает с полярностью растворителя, однако строгая корреляция наблюдается не всегда, в частности, как будет показано ниже, и в нашем случае. Наиболее полно влияние свойств растворителя описывается четырехпараметровым уравнением Коппеля-Пальма [5], учитывающем полярность, поляризуемость, электрофильность и основность.

#### Экспериментальная часть

Скорость взаимодействия эквимолекулярных количеств кротонылхлорида с аллиловым спиртом в различных растворителях измерялась по расходованию хлорангидрида, концентрацию которого определяли после гидролиза пробы на содержание свободной кротоновой кислоты потенциометрически. Начальная концентрация реагентов во всех случаях 1,360 моль/л. Опыты проводили при температурах 20, 30, 40 и 50° или 20, 25, 30, 35°. Детальное описание методики проведения экспериментов приведено в нашем первом сообщении [1]. Применяемые растворители высушивали и ректифицировали, их свойства соответствовали справочным данным.

Оценка точности кинетических измерений определялась методом математической статистики. Погрешности полученных констант скоростей найдены при надежности 0,95 [6]. Полученные значения констант скоростей алкоголиза в различных растворителях приведены в табл. I, а в табл. 2 - рассчитанные величины энергии активации процесса и термодинамические параметры образования активированного комплекса. Рас-

счета проводились на ЭВМ "Мир-2".

### Результаты и их обсуждение.

В табл. 3 перечислены исследованные растворители, расположенные в порядке замедления в них скорости реакции, и их характеристики: диэлектрические проницаемости  $\epsilon$  при 20 или 25°, показатели преломления, эмпирические параметры  $E_T$  Димрота,  $S$  Браунштейна, донорная сила  $DN$  по Гутману [7], параметры электрофильности  $E$  и основности  $B$  по Коппелю-Пальму [8,9].

Хотя в работе [10] указывается на неравноценность различных шкал полярностей растворителей, однако параметр  $E_T$  хорошо коррелируется с нонизирующей силой растворителя  $U$  Уинстейна-Гринвальда. Из рассмотрения исключены данные для о-нитротолуола, для которого в литературе отсутствуют характеризующие параметры, и для диэтилового эфира, в котором скорость реакции практически равна 0.

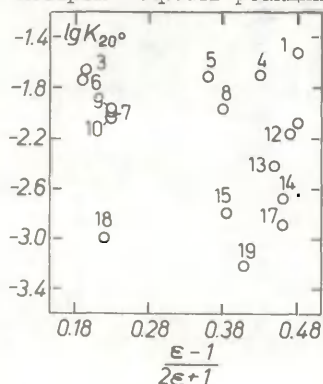


Рис. 1\*. Зависимость  $\lg K$  от параметра Кирквуда для алкоголиза кротонил-хлорида.

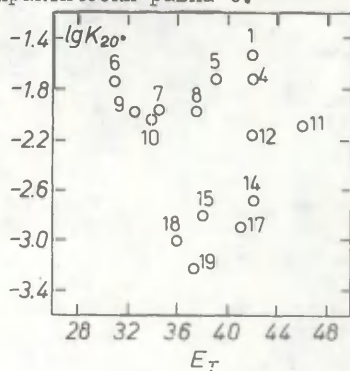


Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от параметра Димрота для алкоголиза кротонил-хлорида.

\* Номера точек на всех рисунках соответствуют нумерации растворителей в табл. I.



Таблица I

Константы скорости алкоголиза кротонил-  
хлорида в растворителях

№ п/п	Растворитель	$K \cdot 10^3$ , л/моль·мин					
		Температура, °C					
		20	25	30	35	40	50
I	2	3	4	5	6	7	8
I. Нитробензол		29,9 ±0,3	44,3 ±0,3	71,1 ±0,5	100,0 ±1,1		
2. о-Нитротолуол		24,1 ±0,3	35,1 ±0,3	58,3 ±0,4	73,1 ±0,5		
3. а-Декан		21,5 ±0,2	28,1 ±0,2	42,6 ±0,3	55,1 ±0,3		
4. Дихлорэтан		19,6 ±0,2	27,0 ±0,2	38,6 ±0,3	59,5 ±0,4		
5. Хлороформ		19,1 ±0,2	25,0 ±0,2	43,3 ±0,4	59,6 ±0,4		
6. н-Гексан		18,0 ±0,2		23,9 ±0,2		28,9 ±0,2	53,2 ±0,3
7. Бензол		10,8 ±0,1	16,6 ±0,1	23,3 ±0,2	37,7 ±0,3		
8. Хлорбензол		10,8 ±0,2	17,4 ±0,2	26,7 ±0,3	41,9 ±0,5		
9. Четыреххлористый углерод		10,5 ±0,1		23,5 ±0,2		26,3 ±0,2	42,0 ±0,3
10. Толуол		9,0 ±0,1		25,1 ±0,2		47,7 ±0,4	85,2 ±0,6
11. Ацетонитрил		8,3 ±0,1					
12. Бензонитрил		6,9 ±0,1		18,0 ±0,2		36,8 ±0,3	74,2 ±0,6
13. Метилбутилкетон		4,8 ±0,1		10,8 ±0,1		26,0 ±0,2	50,0 ±0,4
14. Ацетон		2,1 ±0,05		2,8 ±0,05		5,7 ±0,1	
15. Этилацетат		1,6 ±0,05		3,2 ±0,1		6,3 ±0,1	
16. Трибутилфосфат		1,4 ±0,1		2,7 ±0,1		6,4 ±0,1	11,3 ±0,1

1	2	3	4	5	6	7	8
17. Метилэтилкетон	1,3 ±0,05	4,0 ±0,1	8,7 ±0,1	15,8 ±0,2			
18. Диоксан	1,0 ±0,05	2,1 ±0,1	3,2 ±0,1	7,6 ±0,1			
19. Тетрагидрофуран	0,59 ±0,05	1,2 ± 0,05	2,5 ±0,1	4,3 ±0,1			
20. Диэтиловый эфир	~ 0	~ 0	~ 0				

Таблица 2

Термодинамические параметры алкоголиза  
кродонилхлорида в растворителях

№ п/п	Растворитель	$E_{акт}$	$\lg A$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
1	2	3	4	5	6	7
1. Нитробензол		13,9	9,96	13,3	14,3	17,6
2. о-Нитротолуол		12,9	9,29	12,3	18,0	17,7
3. н-Декан		11,6	8,23	11,0	22,9	17,9
4. Дихлорэтан		12,3	8,69	11,7	20,3	18,0
5. Хлороформ		13,3	9,46	12,7	17,3	17,9
6. н-Гексан		6,4	4,22	5,8	41,3	18,3
7. Бензол		13,6	9,41	13,0	17,5	18,3
8. Хлорбензол		15,1	10,54	14,6	12,4	18,4
9. Четыреххлористый углерод		8,1	5,43	7,5	35,7	18,3
10. Толуол		13,8	9,59	13,2	16,7	18,3
II. Ацетонитрил						
12. Бензонитрил		14,8	10,16	14,2	14,1	18,5

1	2	3	4	5	6	7
13.	Метилбутилкетон	14,9	10,01	14,3	14,8	18,8
14.	Ацетон	8,5	4,80	7,9	38,6	18,8
15.	Этилацетат	12,5	7,75	11,9	27,0	19,5
16.	Трибутилфосфат	13,5	7,78	12,9	25,0	20,5
17.	Метилэтилкетон	15,6	10,08	15,0	14,4	19,4
18.	Диоксан	12,3	7,41	11,7	26,6	19,7
19.	Тетрагидрофуран	12,5	7,32	11,9	27,0	20,1
20.	Диэтиловый эфир					

Константы скоростей при 20° можно условно подразделить на три группы: высокие – больше  $10 \cdot 10^{-3}$  л/моль-мин, средние в пределах  $5-10 \cdot 10^{-3}$  л/моль-мин и низкие – меньше  $5 \cdot 10^{-3}$  л/моль-мин. С большой скоростью реакция проходит в неполярных углеводородах /причем в алканах быстрее, чем в ароматических/, в полярных и неполярных галогенуглеводородах и в полярных нитросоединениях. В бензоле, толуоле, хлорбензоле и четыреххлористом углеводе алкоголиз кротонилхлорида алиловым спиртом протекает практически с одинаковой скоростью, хотя полярность хлорбензола в 2,5 раза выше. Аналогично неполярные н-гексан и н-декан характеризуются такой же скоростью реакции, как полярные хлороформ / $\epsilon_{20} 4,8$ / и дихлорэтан / $\epsilon_{25} 10,4$ /.

Со средней скоростью реакция протекает в нитрилах и с низкой – в остальных полярных растворителях с донорными свойствами. Следовательно на скорость алкоголиза ацилхлорида влияет преимущественно структура растворителя, а не его полярность, точнее здесь решающее значение имеет специфическая сольватация реагентов.

Действительно, полученные величины констант скоростей алкоголиза практически не зависят от полярности растворителей и не коррелируются с параметрами Кирквуда /рис.1/, Димрота /рис.2/ и Браунштейна /рис.3/.

Корреляция между  $\lg K$  и донорными свойствами растворителя /DN Гутмана/, представленная на рис.4, описывается

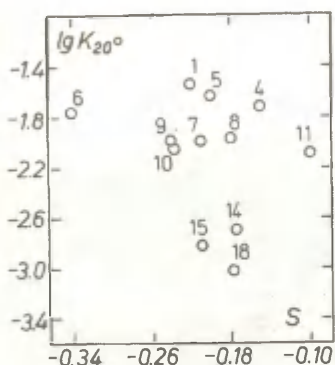


Рис.3. Зависимость  $\lg K$  от параметра Браунштейна для алкоголиза кротонилхлорида.

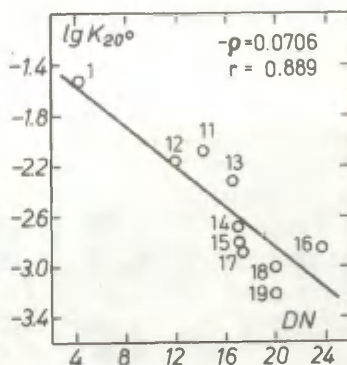


Рис.4. Зависимость  $\lg K$  от донорной силы  $DN$  Гутмана для алкоголиза кротонилхлорида.

линейной зависимостью  $\lg K = -1,434 - 0,0706 DN / r = 0,889$ ,  $s = 0,253$ . На рис.4 приведены точки только для некоторых из исследованных растворителей, преимущественно обладающих  $\pi$ -донорными свойствами.

Величины  $DN$  для метилэтилкетона /точка 17/ и диоксана /точка 18/ взяты приближенно по величинам основности этих растворителей "В", исходя из отмеченной нами недавно линейной зависимости между  $DN$  и  $B$  [II]. К сожалению, для других исследованных растворителей в работе [7] не приведены значения донорной силы  $DN$  и, особенно, для акцепторных растворителей типа галогенпроизводных или "нейтральных" углеводородов. С другой стороны в многих растворителях, для которых Гутман приводит величины  $DN$ , не предоставляется возможность исследовать скорость алкоголиза, вследствие протекания побочных реакций, влекущих за собой невозпроизводимость результатов. Тем не менее, можно с достаточной уверенностью высказать предположение о решающем влиянии на скорость алкоголиза донорной силы растворителя. Наблюдается отчетливая тенденция к замедлению реакции с

Таблица 3

Характеристики исследованных растворителей

№ п/п	Растворитель	$\epsilon_{20^\circ}$	$n_D^{20}$	$E_T$	-S	DN	E	B
I.	Нитробензол	34,82	I,5546	42,0	0,218	4,4	0	67
2.	о-Нитротолуол	21,6 <sup>580</sup>	-	-	-	-	-	-
3.	н-Декан	I,956	I,4108	-	-	-	0	0
4.	Дихлорэтан	10,36 <sup>250</sup>	I,445I	4I,9	0,15I	0,1	3,0	5,4
5.	Хлороформ	4,806	I,4180	39,1	0,200	-	3,28	I4
6.	н-Гексан	I,890	I,3750	30,9	0,337	-	0	0
7.	Бензол	2,284	I,50II	34,5	0,215	-	2,1	48
8.	Хлорбензол	5,62 <sup>250</sup>	I,5248	37,5	0,182	-	0	38
9.	Четыреххлористый углерод	2,238	I,4603	32,5	0,245	-	0	3I
10.	Толуол	2,379	I,4969	33,9	0,237	-	I,3	58
II.	Ацетонитрил	37,4	I,34I6	46,0	0,104	I4,1	5,2	I60
12.	Бензонитрил	25,2 <sup>250</sup>	I,5282	42,0	-	II,9	0	I55
13.	Метилбутилкетон	I4,6 <sup>I50</sup>	I,4050	-	-	-	0,1	210
14.	Ацетон	20,7 <sup>250</sup>	I,3588	42,2	0,175	I7,0	2,1	224
15.	Этилацетат	6,60 <sup>250</sup>	I,3724	38,1	0,210	I7,1	2,0	I8I
16.	Трибутилфосфат	6,8 <sup>250</sup>	I,4246	-	-	23,7	-	280
17.	Метилэтилкетон	I8,5I	I,3785	4I,3	-	I7,4	2,0	209
18.	Диоксан	2,2I <sup>250</sup>	I,4224	36,0	0,179	20	4,2	237
19.	Тетрагидрофуран	7,39 <sup>250</sup>	I,4076	37,4	-	20,0	0	287
20.	Диэтиловый эфир	4,335	I,3527	34,6	0,277	I9,2	0	280

возрастанием DN растворителя; в то же время в растворителях, явно не обладающих донорными свойствами - галогензамещенных и углеводородах, скорость реакции велика. Высказанное предположение можно будет подтвердить при исследовании алкоголиза в смешанных растворителях с различной DN. Влияние донорной силы растворителя на скорость процесса взаимодействия тозилгидразина с фенилизоцианатом описано в работе [12], однако там эффект противоположный - с увеличением DN скорость процесса возрастает.

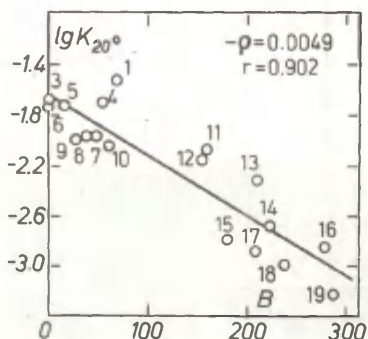


Рис.5. Зависимость  $\lg K$  от основности растворителя для алкоголиза кротонилхлорида.

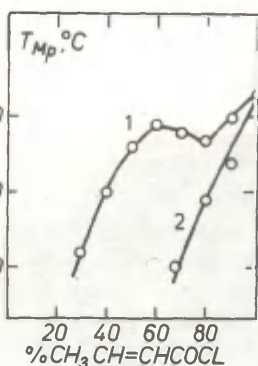


Рис.6. Зависимость температуры плавления от состава смесей: 1-кротонилхлорид, аллиловый спирт, 2-кротонилхлорид, ацетилхлорид

Как следовало ожидать на основании работы [II], в исследованной серии наблюдается также линейная зависимость между величинами  $\lg K$  и общей основностью по Кошпелю-Пальму "B" [9]. Благодаря наличию большого количества данных по B, к рассмотрению можно привлечь все точки; только для трибутилфосфата /точка I5/ величину "B" необходимо определить по зависимости от DN. Уравнение регрессии в данном случае

$$\lg K = -1,630 - 0,0049B / r = 0,902, s = 0,226/$$

Для растворителей, представленных на рис.4 /в основном n-донорных растворителей/ уравнение регрессии

$$\lg K = -1,219 - 0,0067B / r = 0,916, s = 0,222/$$

Близость коэффициентов корреляции для уравнений с "B" и "DN" еще раз косвенно подтверждает вывод, сделанный в работе [II] об эквивалентности этих величин и их возможной взаимозаменяемости при обработке кинетических данных.

Уменьшение скорости реакции  $S_{N2}$  в донорных рас-



творителях можно объяснить образованием комплекса с переносом заряда между донорным растворителем и одним из реагентов: например, известно, что спирты способны к образованию водородной связи с кетонами или диоксаном, однако нам представляется более вероятным образование комплекса ацилхлорида с донорным растворителем. Согласно литературным данным ацилхлориды способны образовывать донорно-акцепторные комплексы с диметилформамидом и пиридином [13,14].

Недавно нами было показано, что при взаимодействии бензоилхлорида с метанолом в толуоле между реагентами происходит образование донорно-акцепторного комплекса, являющегося первичным промежуточным продуктом реакции [15]. Несомненно, такие же промежуточные комплексы образуются и в случае других спиртов и хлорангидридов. С возрастанием донорных свойств растворителя, определяемых количественно его основностью "В", происходит все более заметное связывание молекул хлорангидрида в комплексе с растворителем. В следствие этой своеобразной конкуренции между спиртом и растворителем уменьшается эффективная концентрация хлорангидрида и скорость реакции понижается. В растворителях с низкой основностью / нитробензол, алканы, галогенуглеводороды / скорости реакций значительно выше и близки между собой; заметное понижение скорости отмечается только в растворителях с основностью близкой к основности спиртов, около 200 /для аллилового спирта 204/.

Для проверки факта образования комплекса из кротонилхлорида и аллилового спирта были изучены температуры плавления в соответствующей бинарной системе. Хотя эти вещества и реагируют друг с другом, однако применяя метод мгновенного замораживания [16,17] возможно получение фазовой диаграммы с удовлетворительной точностью. Результаты представлены на рис.6. На кривой температура плавления - состав отмечается максимум т.пл.-72° при содержании 60-68% кротонилхлорида, указывающий на образование компонентами соединения вероятного состава  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$  /кривая I/

Для сравнения приведена ветвь кривой плавления кротонилхлорида в системе без взаимодействия, а именно, кротонилхлорид - ацетилхлорид /кривая 2/, Обе кривые резко отличаются по характеру. Таким образом образование комплекса кротонилхлорида с аллиловым спиртом является первой промежуточной стадией алкоголиза кротонилхлорида; лимитирующей стадией этой реакции будет дальнейшее превращение комплекса.

Следует отметить, что энергия активации реакции и соответственно  $\Delta H^\ddagger$ , а особенно  $\lg A$ , с ростом полярности растворителя увеличивается, но строгой пропорциональности не наблюдается /имеются даже исключения, например, в случае ацетона/. Это указывает на то, что суммарная скорость процесса, определяемая в основном донорно-акцепторным взаимодействием растворителя и ацилхлорида, зависит все же от полярности растворителя. Не наблюдается линейной зависимости между энергией активации реакции и дипольным моментом молекул растворителя, что наблюдалось, например, в случае взаимодействия динитрохлорбензола с анилином [18]. Большие отрицательные величины  $\Delta S^\ddagger$  в нейтральных растворителях /гексан, н-декан, четыреххлористый углерод/ указывают на образование достаточно упорядоченной структуры из молекул ацилхлорида и аллилового спирта в переходном состоянии. Значения величин  $\Delta G^\ddagger$  во всех исследованных растворителях различаются между собой незначительно и находятся в пределах 17,6-20,5 ккал/моль.

Прямолинейные зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  не пересекаются в одной точке, однако зависимости  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  /рис. 7/ и  $E_{\text{акт}} - \lg A$  прямолинейны /  $r=0,946$  и  $r=0,948$  соответственно/. Изокинетическая температура  $\beta$ , рассчитанная по наклону этих прямых равна 272°K. Попытка установить наличие единой изокинетической температуры по данным зависимостей  $\lg K_{T_1}$  от  $\lg K_{T_2}$  /табл. 4/, не привела к успеху. Удовлетворительная корреляция  $r > 0,90$  наблюдается для всех пар температур, однако величина изокинетической температуры колеблется в пределах 35-600°K. Линейная зависимость активационных параметров свидетельствует об одина-

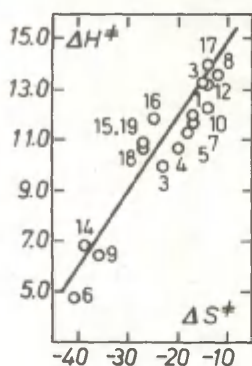


Рис.7. Зависимость  $\Delta H^\ddagger$  от  $\Delta S^\ddagger$  для алкоголиза кротонилхлорида аллиловым спиртом в различных растворителях.

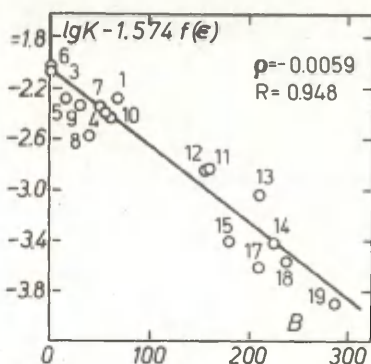


Рис.8. Двухпараметровая корреляция скорости алкоголиза кротонилхлорида.

Таблица 4.  
Определение изокINETической температуры

Температура, °K		$\delta$	$r$	$s$	$\beta, ^\circ K$
$T_1$	$T_2$				
293	298	0,889	0,975	0,032	345
—	303	1,004	0,986	0,091	35
—	308	0,802	0,948	0,042	388
—	313	0,866	0,925	0,165	561
—	323	0,817	0,922	0,171	596
298	303	1,096	0,979	0,033	254
—	308	0,903	0,973	0,030	448
—	313	0,906	0,977	0,092	460
—	323	0,875	0,966	0,113	600
313	323	0,972	0,994	0,047	265

ковом механизме реакции во всех исследованных растворителях.

Для подтверждения высказанных здесь соображений о роли растворителя в реакции алкоголиза хлорангидридов нами была проведена по [5] четырехпараметровая корреляция величины  $\lg K$  следующими параметрами: полярностью  $f(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ , поляризуемостью  $f(n^2) = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ , электрофильностью  $E$  и основностью  $B$ . Было получено следующее уравнение:

$$\lg K = -2,219 + 1,538f(\epsilon) + 0,503f(n^2) + 0,0077E - 0,0058B$$

$$R = 0,948; \quad S = 0,166$$

Как видно при четырехпараметровом уравнении корреляция существенно лучше, нежели при однопараметровом, учитывающем только величину  $B$  /  $r=0,902$  и  $S=0,226$ /. Положительный коэффициент регрессии при  $E$  указывает на относительную стабилизацию активированного комплекса путем электрофильной сольватации, отрицательный коэффициент при  $B$  - на относительную стабилизацию реагентов, точнее кротонилхлорида, путем нуклеофильной сольватации. Для оценки влияния отдельных параметров на скорость реакции, были рассчитаны корреляционные параметры уравнений, в которых опущены отдельные слагаемые, т.е. один из параметров приравнивался нулю.

$$\lg K = -2,138 + 1,760f(n^2) + 0,0191E - 0,0047B \quad /1/$$

$$R = 0,905; \quad S = 0,222$$

$$\lg K = -2,085 + 1,572f(\epsilon) + 0,0038E - 0,0059B \quad /2/$$

$$R = 0,948; \quad S = 0,167$$

$$\lg K = -2,166 + 1,552f(\epsilon) + 0,327f(n^2) - 0,0058B \quad /3/$$

$$R = 0,948; \quad S = 0,167$$

$$\lg K = -3,806 - 0,888f(\epsilon) + 7,28f(n^2) + 0,0195E \quad /4/$$

$$R = 0,495; \quad S = 0,454$$

Как видно из приведенных выше уравнений, свойством растворителя, определяющим скорость протекания в нем алкоголиза кротонилхлорида, является его основность  $B$  /электронодонорность/. При исключении этого параметра корреляция практически отсутствует /уравнение 4,  $R = 0,495$ /. Определенное, хотя и значительно меньшее, влияние оказывает полярность растворителя, о чем свидетельствует понижение коэффициента корреляции с  $0,948$  до  $0,905$  при отбрасывании этого параметра /уравнение 1/. Поляризуемость и электроотрицательность растворителей практически не влияют на скорость

алкоголиза, а оказывают только возмущающее влияние. В связи с тем влияние растворителя на скорость процесса алкоголиза удовлетворительно описывается двухпараметровым уравнением /рис.8/:

$\lg K = -2,082 + 1,574(\epsilon) - 0,0059B$  / $R=0,948$ ;  $s=0,167$ /,  
причем решающее влияние оказывает основность растворителя.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О.Е.Туркевич, Р.Г.Макитра, Реакц.способ.орг.соедин., 10, № 3, 737 /1973/.
2. Х.Райхардт, Растворители в орг.хим., Д., 120, 137 /1973/.
3. С.Г.Энтелс, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, М., 332 /1973/.
4. В.А.Палым, Основы количественной теории орг.реакций, Д., /1967/.
5. И.А.Коппель, В.А.Палым, Реакц.способ.орг.соед., 8, 291 /1971/.
6. Д.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теорий обработки наблюдений, М., 1962.
7. В.Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, М., 30, 1971.
8. И.А.Коппель, А.И.Пау, Реакц.способ.орг.соедин., 11, 139 /1974/.
9. И.А.Коппель, А.И.Пау, Реакц.способ.орг.соедин., 11, 121 /1974/.
10. Р.В.Сендега, М.К.Михалевич, Р.В.Визгер, Реакц.способ.орг.соедин., 8, №1, 153 /1971/.
11. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, Р.В.Сендега, О.Е.Туркевич, ДАН УССР, сер.Б., 1976, № 11, 998.
12. А.П.Греков, С.А.Сухорукова, Г.В.Отрошко, ДАН УССР, сер.Б., 832 /1973/.
13. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc. 78, 217 /1956/.
14. P. Leduc, P. Chabrier, Bull. Soc. Chim. Fr. 2271 /1963/.
15. Р.Г.Макитра, Я.М.Циканчук, О.Е.Туркевич, ДАН УССР, сер.Б., 1976, №5, 435
16. C. C. Addison, J. C. Sheldon, J. Chem. Soc. 1941 /1956/.
17. Р.Г.Макитра, М.В.Никипанчук, М.М.Дидыч, ДАН УССР, сер.Б., 639 /1973/.
18. S. K. Das, A. N. Bose, Z. Phys. Chemie /Leipzig/, 255, 32 /1974/.



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С $\alpha$ -ХИМОТРИПСИНОМ. XI. КИНЕТИЧЕСКИЙ СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

П.Ф.Сикк, А.А.Аавиксаар

Институт кибернетики АН Эстонской ССР, Таллин

Поступило 17 февраля 1977 г.

Определены зависимости бимолекулярных констант скоростей реакции  $\alpha$ -химотрипсина (ХТ) с О-н-гексил-S-( $\omega$ -этилмеркаптоалкил)метилтиофосфонатами,  $(\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{SC}_2\text{H}_5$ , (I), и их метилсульфометилами,  $[(\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , (II),  $n = 2, 4, 6$ , от концентрации KCl (25,0°C, pH 7,60, фосфатный буфер с добавками KCl). Показано, что при реакции (II) с ХТ проявляется кинетический солевой эффект, свойственный реакциям заряженных сложных эфиров с ионными нуклеофилами. Сделан вывод об одинаковом распределении зарядов в активированных комплексах фосфонилирования ХТ под действием (II) и реакции щелочного гидролиза тиофосфонатов, имеющих катионную уходящую группу.

В реакции щелочного гидролиза фосфорорганических соединений  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  с  $n = 1, 2, 4-6$  наблюдается отрицательный солевой эффект: бимолекулярные константы скорости,  $k_{\text{OH}^-}$ , уменьшаются при увеличении ионной силы среды<sup>1</sup>. При достаточно высоких концентрациях соли  $k_{\text{OH}^-}$  достигали предельных значений, которые не менялись в широком интервале изменения  $\mu$ . Было показано<sup>2,3</sup>, что максимальное изменение  $\log k_{\text{OH}^-}$  определяется электростатической составляющей активационной энергии реакции, которая учитывает кулоновское взаимодействие между разделенными в активированном комплексе зарядами при нулевой ионной силе. В концентрированных солевых растворах эта составляющая равна нулю. Исходя из этого, при выявлении индукционного влияния заряженных заместителей

лей на скорость реакции щелочного гидролиза соединений  $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$  использовали предельные константы скорости, свободные от прямых электростатических эффектов<sup>2</sup>. Величину т.н. электростатической поправки в константе скорости можно рассчитать, исходя из расстояния между ионными зарядами в соответствующей модели активированного комплекса<sup>3</sup>.

Если  $\alpha$ -химотрипсин (ХТ) во взаимодействии с субстратами и необратимыми ингибиторами ведет себя как ионный нуклеофил, то можно ожидать, что и в этих реакциях наблюдается кинетический солевой эффект.

Задачей настоящей работы было выяснение этого вопроса в случае его реакции с фосфорорганическими квазисубстратами. Для этого были изучены зависимости бимолекулярных констант скоростей реакции ХТ с соединениями

$[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ , где меняется расстояние между ионным зарядом в уходящей группе и реакционным центром ( $n = 2, 4, 6$ ), и с их неионными аналогами  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_nSC_2H_5$ ,  $n = 2, 4, 6$ , от концентрации KCl в растворе. Выбор KCl обусловлен его слабым высаливающим действием<sup>4,5</sup>.

## Экспериментальная часть

$\alpha$ -Химотрипсин — кристаллический препарат Завода медицинских препаратов Ленинградского мясокомбината им. С.М.Кирова, очищен гельфильтрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора фермента на 2 x 25 см колонке Sephadex G-50, superfine.

О-н-гексил-S-(2-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонат и его метилсульфометилат — синтезированы Н.Н.Годовиковым с сотр. в Институте элементоорганических соединений АН СССР и описаны ранее<sup>6,7</sup>.

О-н-гексил-S-(4-этилмеркаптобутил)метилтиофосфонат и О-н-гексил-S-(6-этилмеркаптогексил)метилтиофосфонат — синтезированы из О-н-гексилметилхлорфосфоната (полученного из  $CH_3P(O)Cl_2$  и I-гексанола по методике, описанной в литерату-

ре<sup>8</sup>) и соответствующего меркаптида натрия (см.<sup>9</sup>) и очищенные на колонке силикагеля<sup>10</sup> марки L100/250 (Сhemapol). Элюирование проводилось смесью ацетона и циклогексана в соотношении 1:2 по объему. Структура соединений подтверждена спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , данными элементарного анализа<sup>\*)</sup> и сравнением инфракрасных спектров синтезированных соединений со спектрами сходных по структуре соединений  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_3\text{H}_7$ <sup>11</sup>. Чистоту соединений проверяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Силуфол УВ 254" с использованием смеси ацетон - циклогексан 1:2, и спектрофотометрическим титрованием меркаптанов<sup>12</sup>, образующихся при щелочном гидролизе соединений.

Метилсульфометилаты О-н-гексил-S-(4-этилмеркаптобутил)-метилтиофосфоната и О-н-гексил-S-(6-этилмеркаптогексил)метилтиофосфоната были получены алкилированием исходного соединения с диметилсульфатом по методике, описанной в литературе<sup>13</sup>. Структура соединений была подтверждена инфракрасными спектрами и данными элементарного анализа. Чистота проверялась спектрофотометрическим титрованием образующихся при щелочном гидролизе меркаптанов<sup>12</sup>.

Этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина (АТЭЭ) - препарат фирмы "Seriva".

Ацетонитрил - сум. многократно над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , перегоняли на ректификационной колонке. Перед последней перегонкой сум. над  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Отбирали фракцию с т.кип.  $80,8^\circ\text{C}$  при 757 мм Hg,  $n_D^{20} = 1,3438$ .

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  - перекристаллизован по известной методике<sup>14</sup>.

KCl - "ос.ч."

KOH - Reinst in Plätzchen, VEB chem. Werke, Buna.

Растворы были приготовлены в бидистиллированной воде.

Реакцию ХТ с фосфорорганическими ингибиторами (ФОИ) проводили при  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  и pH  $7,60 \pm 0,02$  в фосфатном буферном растворе<sup>15</sup> с исходной  $M = 0,05$ . Ионную силу раствора варьи-

\*) Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Т.Пехк за спектры ЯМР и Р. Соосалу за элементарные анализы.

ровали, добавляя KCl. Изменения pH при этом компенсировали добавлением соответствующего компонента буфера. Изменением ионной силы раствора в результате титровки можно было пренебречь. Запасной раствор ХТ готовили в  $10^{-3}$  M HCl, запасные растворы фосфорорганических соединений и АТЭЭ - в ацетонитриле.

Скорость реакции ФОИ с ХТ определяли на pH-стате ("Радиометр") по остаточной активности фермента, используя АТЭЭ в качестве субстрата. Реакцию проводили в условиях избытка квазисубстрата,  $[Q]_0 \gg [E]_0$ , до глубины торможения активности фермента не менее 40-60%. Методика кинетических измерений описана ранее<sup>16</sup>. Бимолекулярные константы скорости реакции,  $k_1$ , рассчитывали из наблюдаемых констант скоростей первого порядка,  $k_1'$ , согласно формуле  $k_1 = k_1' / [Q]_0$ . Спонтанной инактивацией фермента<sup>17</sup> в условиях опытов можно было пренебречь.

## Результаты и их обсуждение

Бимолекулярные константы скорости реакции ХТ с изученными квазисубстратами, в зависимости от концентрации KCl приведены в табл. I. На рис. I логарифмы этих констант отложены против концентрации KCl в растворе. Из рисунка видно, что при достаточно высоких концентрациях соли ( $c_{KCl} > 0,5$  M), логарифмы бимолекулярных констант скоростей реакции обоих типов ФОИ с ХТ линейно возрастают по мере увеличения концентрации соли (индекс "+" обозначает ионный квазисубстрат):

$$\log k_1 = \log k_1^0 + \alpha \cdot c_{KCl} \quad (1)$$

$$\log k_1^+ = \log k_1^{+,0} + \alpha_+ \cdot c_{KCl} \quad (2)$$

Из табл. 2 видно, что наклоны этих зависимостей в пределах серий ионных и неионных квазисубстратов практически не зависят от числа метиленовых групп в уходящей группе.

Из двухстадийной схемы реакции ХТ с ФОИ<sup>18</sup>,

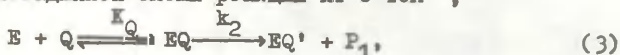


Таблица I

Бимолекулярные константы скорости реакции  $\alpha$ -химотрип-  
сина с 0-н-гексил-S-( $\omega$ -этилмеркаптоалкил)метилтиофосфона-  
тами,  $(\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_2\text{H}_5$  и их метилсульфо-  
милатами,  $[(\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , в  
зависимости от концентрации KCl в растворе. Температура  
25,0°C, pH 7,60, фосфатный буфер с добавками KCl, 0,4-0,8  
об.% ацетонитрила.

$c_{\text{KCl}}$	$\mu^a)$	$k_1 [\text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}]$	
		$-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SC}_2\text{H}_5$
1	2	3	4
$n = 2$			
0	0,050	46,6 $\pm$ 1,7	3,76 $\pm$ 0,06
0	0,050	45,3 $\pm$ 1,6	3,76 $\pm$ 0,17
0,05	0,100	34,0 $\pm$ 0,8	4,30 $\pm$ 0,17
0,072	0,122	32,9 $\pm$ 0,5	4,32 $\pm$ 0,08
0,111	0,161	33,1 $\pm$ 1,1	4,73 $\pm$ 0,17
0,148	0,198	30,6 $\pm$ 0,9	4,85 $\pm$ 0,37
0,400	0,450	26,6 $\pm$ 0,5	5,81 $\pm$ 0,49
0,562	0,614	28,4 $\pm$ 0,2	6,97 $\pm$ 0,96
1,422	1,453	43,1 $\pm$ 1,1	11,5 $\pm$ 1,0
$n = 4$			
0	0,05	4,16 $\pm$ 0,08	3,35 $\pm$ 0,41
0,072	0,122	3,57 $\pm$ 0,24	3,92 $\pm$ 0,13
0,200	0,250	2,98 $\pm$ 0,07	4,22 $\pm$ 0,07
0,500	0,550	3,65 $\pm$ 0,13	4,76 $\pm$ 0,21
1,000	1,050	4,03 $\pm$ 0,13	7,67 $\pm$ 0,25
1,422	1,472	5,19 $\pm$ 0,22	10,5 $\pm$ 0,38
1,857	1,897	6,19 $\pm$ 0,29	14,4 $\pm$ 0,75
$n = 6$			
0	0,50	2,68 $\pm$ 0,09	1,98 $\pm$ 0,13
0,04	0,090	2,32 $\pm$ 0,12	1,85 $\pm$ 0,12
0,072	0,122	2,25 $\pm$ 0,10	1,93 $\pm$ 0,07



Продолжение таблицы I

1	2	3	4
0,200	0,250	$1,99 \pm 0,10$	$2,13 \pm 0,08$
0,500	0,550	$1,80 \pm 0,12$	$2,71 \pm 0,08$
1,000	1,050	$2,43 \pm 0,12$	$4,28 \pm 0,14$
1,422	1,472	$3,38 \pm 0,27$	$5,95 \pm 0,25$
1,857	1,897	$3,47 \pm 0,04$	$7,44 \pm 0,13$

а) Ионная сила, создаваемая фосфатным буфером и хлористым калием.

где  $EQ$  – комплекс Михаэлиса и  $EQ'$  – фосфонилфермент, вытекает, что  $k_1 = k_2/K_Q$ . Полученные данные не позволяют однозначно установить, в какой из двух стадий проявляется описываемое зависимостями (1) и (2) влияние  $KCl$ , поскольку из литературы известно аналогичное влияние этой соли как на константу диссоциации фермент-субстратного комплекса в результате ее высаливающего действия<sup>19-21</sup>, так и на величину  $k_2$  через изменение ионной силы раствора<sup>21</sup>. Возможно, однако, что независимость наклонов  $\alpha$  и  $\alpha_+$  от числа метиленовых группировок в уходящей группе ФОИ связана с незначительным взаимодействием этой группы с активной поверхностью  $XI^{22}$  в стадии комплексообразования, так что в  $\log k_1$  проявляется высаливающее действие соли, интенсивность которого определяется общим для всех изученных ФОИ  $n$ -гексильным радикалом в их кислотной части.

В случае заряженных ингибиторов, при низких концентрациях  $KCl$  наблюдается уменьшение  $\log k_1^+$  по мере увеличения  $c_{KCl}$ , что свидетельствует о проявлении кинетического солевого эффекта. Этот эффект, однако, замаскирован влиянием другого типа, на что указывает весьма сложная зависимость  $\log k_1$  для неионных квазисубстратов от  $c_{KCl}$ . Из рис. 1 Б видно, что при низких концентрациях соли точки для соединений, где



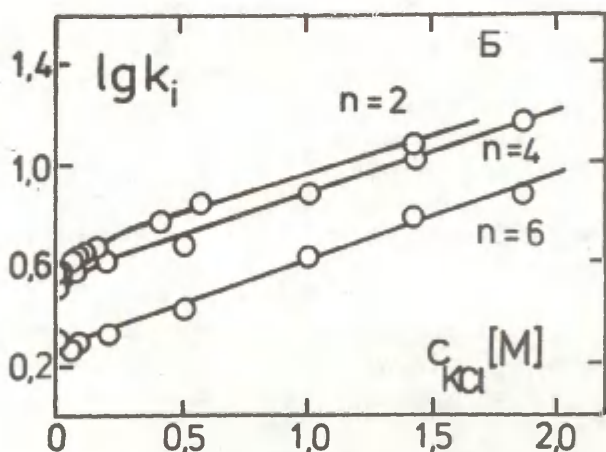
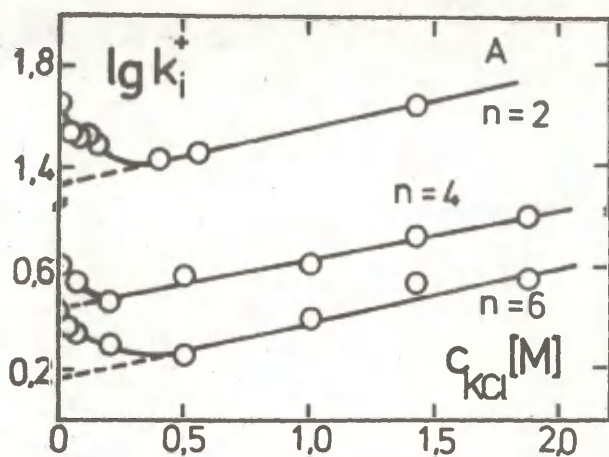


Рис. I. Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей реакции  $\alpha$ -химотрипсина с соединениями  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SX$ , где  $X=(CH_2)_n^{\ddagger}(CH_3)C_2H_5$  ( А ) и  $(CH_2)_n^{\ddagger}SC_2H_5$  ( Б ), от концентрации KCl в растворе. Условия опытов см. в таблице I.

Таблица 2

Параметры уравнений (1) и (2) для реакции  $\alpha$ -химо-трипсин с квазисубстратами  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SX$  ( $c_{KCl} > 0,5 M$ ).

X	Наклон ( $\alpha_+, \alpha$ )	$\log k_1^*, \log k_1^{+,0}$
$(CH_2)_2\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	$0,21 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,005$
$(CH_2)_4\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	$0,18 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,05$
$(CH_2)_6\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5$	$0,22 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
$(CH_2)_2SC_2H_5$	$0,30 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$
$(CH_2)_4SC_2H_5$	$0,34 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$
$(CH_2)_6SC_2H_5$	$0,34 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$

$n = 2$  и  $4$ , отклоняются от прямой в сторону меньших значений  $\log k_1$ . На основании литературных данных<sup>23-25</sup> можно полагать, что этот эффект связан со сдвигом зависящего от концентрации  $KCl$  равновесия между конформерами ХТ, обладающими различной способностью к связыванию квазисубстрата.\*) Можно думать, что такое же влияние сдвига конформационного равновесия на экспериментальные константы скорости заложено и в зависимости  $\log k_1^+$  от  $c_{KCl}$ . Кроме этого надо иметь в виду различие в величинах  $\alpha$  и  $\alpha_+$  для зависимостей  $\log k_1$  и  $\log k_1^+$  от  $c_{KCl}$  в сериях незаряженных и заряженных ФОИ. Чтобы исключить влияние обоих этих факторов, рассмотрим величины  $\log(k_1^+/k_1) - (\alpha_+ - \alpha) \cdot c_{KCl}$  для пар соединений с одинаковым числом метиленовых групп в уходящей группе.

На рис. 2 А, Б и В эти величины отложены против  $\sqrt{\mu}$ . Для сравнения там же приведены зависимости логарифмов бимо-

\*) Наличие такого конформационного равновесия подтверждается зависимостью спектров дисперсии оптического вращения, кругового дихроизма и спектров поглощения ХТ в ультрафиолетовой области от концентрации  $KCl$ , а также данными дифференциальной рефрактометрии<sup>23</sup> и зависимостью константы  $K_M$  для метилтиппурата от концентрации  $KCl$ <sup>24,25</sup>.

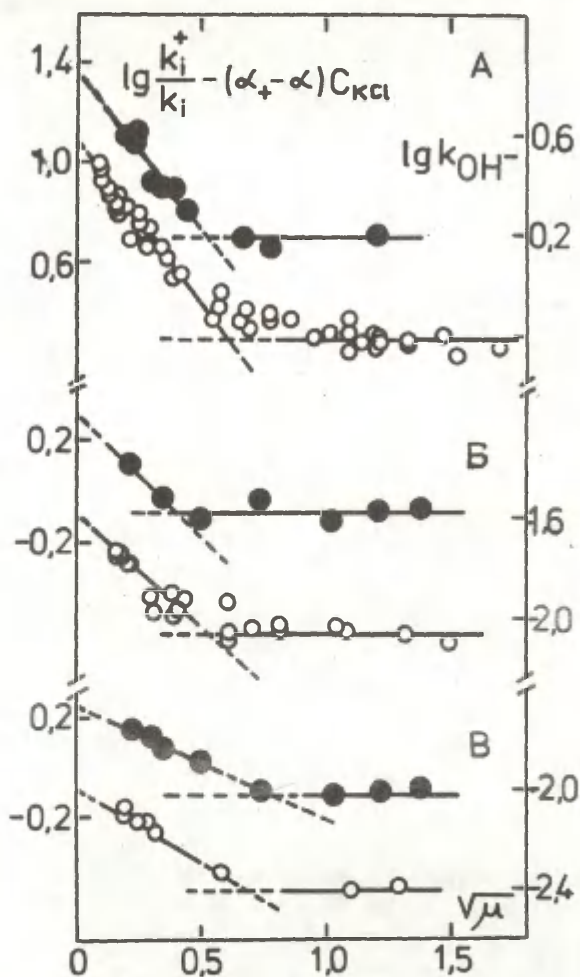


Рис.2. Кинетический солевой эффект в реакции  $\alpha$ -химотрипсина с квазисубстратами  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$  (●) и в реакции щелочного гидролиза соединений  $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$  (○),  $n = 2$ (А), 4(Б) и 6(В).

лекулярных констант скоростей щелочного гидролиза соединений  $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\dot{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$  от  $\sqrt{\mu}^I$ . В табл. 3 приведены величины наклонов  $\varphi$ , полученных из начальных прямолинейных участков ( $\sqrt{\mu} \leq 0,5$ ) этих зависимостей, согласно уравнению:

$$A = A^{\mu=0} + \varphi \sqrt{\mu}, \quad (4)$$

где  $A$  обозначает  $\log(k_1^+/k_1) - (\alpha_+ - \alpha_-) \cdot c_{KCl}$  или  $\log k_{OH}^+$ , и инкременты ( $A^{\mu=0} - A_{\text{плато}}$ ). Значения  $A_{\text{плато}}$  в случае щелочного гидролиза были найдены графически на основе зависимости  $\log k_{OH}^+$  от  $\sqrt{\mu}^I$ ; для реакции ХТ с ФОИ,  $A_{\text{плато}}$  рассчитали из констант, полученных экстраполированием зависимостей  $\log k_1$  и  $\log k_1^+$  от  $c_{KCl}$  к нулевой

Таблица 3

Сравнение кинетических солевых эффектов реакции  $\alpha$ -химотрипсина с квазисубстратами

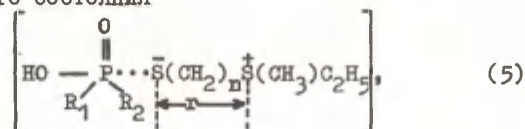
$[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\dot{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$  и реакции щелочного гидролиза<sup>2</sup> соединений  $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\dot{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$ ,  $n = 2, 4, 6$ .

n	$\varphi^a) (\sqrt{\mu} \leq 0,5)$		$A^{\mu=0} - A_{\text{плато}}^b)$		$\Delta\Delta F_{e1}^*(\mu=0,r)^b)$	
	Щелочной гидролиз	Фосфони-лирование ХТ	Щелочной гидролиз	Фосфони-лирование ХТ	2,303 RT	
2	$-1,3 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,2$	$0,79 \pm 0,03^B)$	$0,63 \pm 0,09$	t	0,70
					g	0,95
4	$-0,9 \pm 0,2$	$-0,8$	$0,49 \pm 0,06^B)$	0,4	t,t,t	0,45
					t,t,g	0,56
6	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,07^B)$	$0,36 \pm 0,07$	t,t,t,t,t	0,33
					t,t,t,t,g	0,42

a) См. уравнение (4) в тексте. b) Обозначения см. текст.

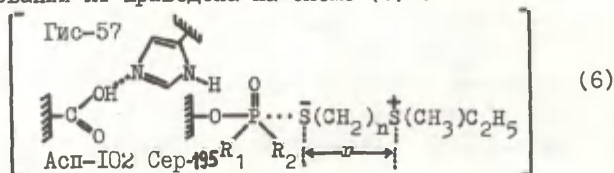
B) Рассчитано из литературных данных<sup>I</sup>.

концентрации  $K_OI$  согласно уравнениям (1) и (2), соответственно. В табл. 3 приведены также величины электростатических поправок,  $\delta\Delta F_{el}^\ddagger$  ( $\mu = 0$ ,  $r$ )/2,303RT, рассчитанные<sup>3</sup> из модели переходного состояния



в которой предполагается локализация ионных зарядов на атомах серы (полный гетеролиз P-S связи). Из табл. 3 видно, что величина  $(A^{\mu=0} - A_{\text{плато}})$  для реакции ХТ с заряженными квазисубстратами уменьшается по мере удаления ионного заряда в уходящей группе квазисубстрата от реакционного центра. Одновременно уменьшается и абсолютная величина наклона  $\varphi$ . Видно также, что оба параметра,  $\varphi$  и  $(A^{\mu=0} - A_{\text{плато}})$  для ферментативной реакции и для щелочного гидролиза соединений  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{S}}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , имеют близкие значения. При этом, величины  $(A^{\mu=0} - A_{\text{плато}})$  для ферментативной реакции ближе к тем расчетным величинам электростатических поправок, где предполагается транс-конформация уходящей группы.

В литературе показано, что функциональная гидроксильная группа серина в активном центре ХТ активируется специальной системой "эстафетной передачи" заряда, в которой используется отрицательный заряд на "спрятанном" карбоксилат-ионе Асп-102<sup>26,27</sup>. Данные по кинетическому солевому эффекту в реакциях ХТ с катионными ФОИ согласуются с этим механизмом катализа, указывая на одинаковое распределение зарядов в активированных комплексах фосфонилирования ХТ и щелочного гидролиза ФОИ. Соответствующая модель переходного состояния при фосфонилировании ХТ приведена на схеме (6):



Разрыв  $P-S$  связи согласно этой схеме протекает без участия общекислотного катализатора (передающего протон образуемому в скорость-лимитирующей стадии меркаптидному аниону), что соответствует интерпретации зависимости  $\log(k_1^+/k_1) = \alpha + \alpha) \log k_{HO}$  от  $\sqrt{\mu}$ , исходящей из модели активированного комплекса с полной локализацией отрицательного заряда на атоме серы уходящей группы.

Результаты настоящей работы не позволяют решить, в какой из двух стадий, или в нековалентном связывании или в последующей стадии химического превращения, происходит смещение отрицательного заряда по системе Асп-IO2 - Гис-57 - Сер-IO5. Для установления этого требуются данные о влиянии солей на  $K_1$  и  $k_2$  в реакции ХТ с ионными реагентами. Такие работы ведутся в нашей лаборатории.

### Л и т е р а т у р а

1. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, Реакц.способн.орган.соедин. 9, вып.3(33), 681 (1972)
2. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, Реакц.способн.орган.соедин. 9, вып.3(33), 813 (1972)
3. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, М.М.Карельсон, И.А.Коппель, Реакц.способн.орган.соедин. 10, вып.1(35), 223 (1973)
4. F.A.Long, W.C.McDevit, Chem. Rev. 51, 119 (1952)
5. П.Хишпель, Т.Шлейх, в кн. Структура и стабильность биологических макромолекул, под.ред. С.Н.Тимашева и Дж.Д.Фасмана, "Мир" 1973, стр.387-400
6. А.А.Абдувахабов, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, С.С.Михайлов, В.И.Розенгарт, Р.В.Ситкевич, Изв. АН СССР, сер. хим. № 4, 744 (1968)
7. Н.Н.Годовиков, Автореферат докт. диссертации, М. 1969
8. R.F.Hudson, L.Keay, J.Chem.Soc. 1956, 2463
9. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Д.И.Лобанов, Н.Н.Годовиков, Изв. АН СССР, сер.хим. №2, 426 (1976)
10. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Изв. АН ЭССР, Химия-геология 25, 169 (1976)



11. I.C.Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden and Sons Ltd., 1974
12. Д.Лангель, Я.Ярв, А.Аавиксаар, Уч.зап. Тартуского государственного университета 9(332), 172 (1974)
13. Р.И.Волкова, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, Л.Г.Магазаник, Т.А.Мастрикова, М.Я.Михельсон, Е.К.Рожкова, Н.К.Фруентов, В.А.Яковлев, Вопр. мед. химии 7, 250 (1961)
14. Справочник химика, т.3, "Химия", М. 1965, стр.169
15. Biochemists' Handbook, C.Long, ed., E. and F.N.Spon Ltd., 1961, p.32
16. П.Э.Сикк, Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар, Реакц.способн.орган.соедин. 10, вып.3(37), 837 (1973)
17. П.Ф.Сикк, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин. 7, вып.4(26), 986 (1970)
18. А.А.Аавиксаар, И.Г.Нылвак, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин. 5, вып.4(18), 1053 (1968)
19. J.L.Miles, D.A.Robinson, W.J.Canady, J.Biol.Chem. 238, 2932 (1963)
20. R.J.Foster, J.Biol.Chem. 236, 2461 (1961)
21. К.Мартинек, А.К.Яцимирский, И.В.Березин, Мол. биол. 5, 96 (1971)
22. А.А.Аавиксаар, Х.Э.Арукаэву, Е.В.Розенгарт, Реакц.способн.орган.соедин. 4, вып.4(14), 920 (1967)
23. C.C.Cuppett, H.Resnick, W.J.Canady, J.Biol.Chem. 246, 1135 (1971)
24. G.Royer, C.C.Cuppett, E.Williams, H.Resnick, W.J.Canady, Arch.Biochem.Biophys. 134, 253 (1969)
25. G.Royer, R.Wildnauer, C.C.Cuppett, W.J.Canady, J.Biol.Chem. 246, 1129 (1971)
26. D.M.Blow, J.J.Birktoft, B.S.Hartley, Nature 221, 337 (1969)
27. B.Robillard, R.G.Shulman, J.Mol.Biol. 86, 519 (1974)

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. II ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА - ОРГАНИЧЕСКИЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТ.

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский госуниверситет, 202400 Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 февраля 1977 г.

В предыдущем сообщении<sup>1</sup> была предложена простая модель влияния добавок неэлектролита на электропроводность водных растворов сильных минеральных кислот. Суть этой модели сводится к тому, что у каждой молекулы добавки (органического вещества) предполагается наличие способности к переструктурированию раствора в характерном объеме  $V_s$ . Вследствие этого в процессе электропроводности не участвуют ионы, попавшие в этот объем. В данной работе осуществляется проверка применимости этой модели для описания данных другого типа - электропроводности сильных электролитов в смешанных растворителях, одним из компонентов которых является вода. Чтобы иметь право пренебречь влиянием химических равновесий с участием ионов электролита, рассматриваются значения предельных эквивалентных электропроводностей  $\lambda_\infty$ .

Для вывода зависимости  $\lambda_\infty$  от концентрации неэлектролита с прибегаем к процедуре, аналогичной приведенной в работе Челеда<sup>2</sup>. Для простоты предполагается, что исключение ионов из участия в электропроводности может рассматриваться как независимый процесс т.е. объемы  $V_s$  для каждой молекулы неэлектролита могут свободно перекрываться.

Тогда при возрастании концентрации неэлектролита отношение действительного убывания свободного объема  $dV_F$  к приросту переструктурированных объемов (способных к свободному взаимному перекрыванию в растворе)  $V_S d(V_0 C)$  соответствует отношению полного свободного объема  $V_F$  к полному объему  $V_0$  раствора (см. рис. I).



Действительно, каждая молекула неэлектролита при добавлении к раствору вызывает уменьшение в последнем свободного объема, пропорциональное его характерному объему переструктурирования  $V_S$  и величиной свободного объема в растворе. Следовательно справедливо следующее соотношение:

$$-dV_F = \frac{V_F}{V_0} V_S d(V_0 C) \quad (1)$$

или

$$-d \ln V_F = V_S dC \quad (1a)$$

Интегрируя последнее выражение в соответствующих пределах

$$-\int_{V_0}^{V_F} d \ln V_F = V_S \int_0^C dC;$$

получаем следующее уравнение:

$$-\ln \frac{V_F}{V_0} = V_s c$$

При постоянстве подвижностей проводящих ионов и сохранении объемного распределения ионов в растворе справедливо соотношение:

$$\frac{V_F}{V_0} = \frac{\lambda_{\infty}(C)}{\lambda_{\infty}(0)} \quad (3)$$

где  $\lambda_{\infty}(C)$  и  $\lambda_{\infty}(0)$  - предельные эквивалентные электропроводности электролита при соответствующих концентрациях неэлектролита.

Следовательно (из уравнения (2)) следует, что:

$$\ln \frac{\lambda_{\infty}(C)}{\lambda_{\infty}(0)} = -V_s c \quad (4a)$$

или

$$\lambda_{\infty}(C) = \lambda_{\infty}(0) \exp [-V_s c] \quad (4b)$$

Анализ многочисленных литературных данных показывает, что последняя зависимость универсально соблюдается для многих сильных электролитов в различных бинарных смесях вода - органический растворитель (в качестве примера см. рис. 2) в широкой области изменения концентрации последнего ( $0 < c \leq 7 \dots 10$  моль/л).

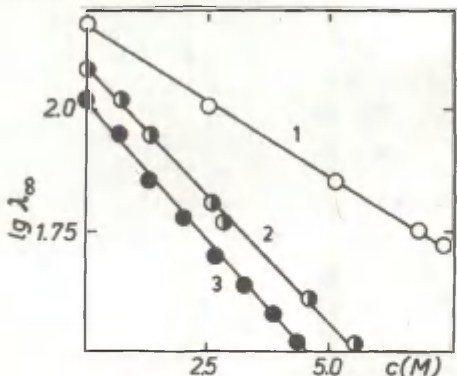


Рис. 2

Соблюдение уравнения (4a) для различных систем:

1-KCl, 25°C, Диоксан-H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup>

2-Me<sub>4</sub>NOl, 25°C, t-BuOH-H<sub>2</sub>O<sup>4)</sup>

3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOK, 25°C, t-BuOH-H<sub>2</sub>O<sup>3)</sup>

Полученные исходя из наклонов зависимостей (4<sup>a</sup>) значения молярных объемов переструктурирования  $V_s$  (см<sup>3</sup>/моль) для некоторых органических растворителей приведены в табл. I.

Особое значение имеет факт, что полученные значения  $V$  практически совпадают с независимыми оценками из дифференциально-кондуктометрических измерений. Так как в данном случае при анализе использованы данные не только для растворов сильных кислот, но и для других электролитов весьма разного характера (неорганические соли, соли тетраалкиламмония, карбоксилаты, сульфонаты), то по нашему мнению, полностью исключается возможность комплексообразования между ионами электролита и молекулами органического растворителя (ибо в противном случае такие ионы, как, например  $H^+$  и  $Alk_4N^+$ , должны обладать примерно одинаковой способностью к комплексообразованию). Следовательно, в умеренно концентрированных растворах сильных кислот (10...20% по весу) основной вклад в дифференциально-кондуктометрический эффект органических веществ вносит за счет переструктурирования раствора.

Далее следует отметить существование линейной зависимости между величинами  $V_s$  и собственными объемами молекул алифатических соединений (см. рис.3), рассчитанными исходя из рефракции связей ( $\sum R_D^{(6)}$ ):

$$V_s = (-27,9 \pm 7,2) + (11,5 \pm 0,32) \sum R_D \quad r = 0,995 \quad (5)$$

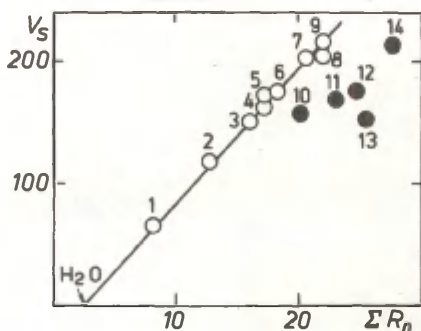


Рис. 3

Зависимость между эквивалентными объемами переструктурирования  $V_s$  и собственными объемами молекул ( $\sum R_D$ ) для некоторых органических соединений (нумерация точек согласно таблице I)

Таблица I

Эквивалентные объемы переструктурирования  $V_s$  ( см<sup>3</sup>/моль )  
для некоторых органических соединений

Соединение	$V_s^1$	$V_s^2$	Электролиты <sup>3)</sup>
I. Метанол	75	73,7±1,2	NaCl, KCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , HCl, Ca(m-(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), Sr(m-(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
2. Этанол	124	121,4±4,0	KCl, KI, CsCl, UCl <sub>4</sub> , NaOH, HCl, HClO <sub>4</sub>
3. Ацетон	160	146,0±1,0	MnSO <sub>4</sub> , Mn(m-(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
4. Пропанол	175	167,7±2,7	NaCl, CH <sub>3</sub> COONa, HCl
5. 2-Пропанол	180	177,0±2,1	NaCl, KCl, HCl
6. Пропиоамид	185	-	-
7. Этилацетат	210	-	-
8. Бутанол	220	219,5±3,2	KI, CsCl, KClO <sub>4</sub>
9. т-Бутанол	235	233,8±3,5	HCl, KBr, KClO <sub>4</sub> , HCOOK, NaCl, NaBr, NaClO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , AgNO <sub>3</sub> , CsCl, LiBr, (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr, (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NI, (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr, HCl, HNO <sub>3</sub>
10. Тетрагидро - фуран	155	177,0±7,1	MgBr <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , LiCl, KCl, KClO <sub>4</sub>
11. Диоксан	167	156,4±4,2	KCl, KBr, NaCl, NaNO <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl, (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr
12. Тетрагидро- пиран	175	-	-
13. Бензол	150	-	-
14. Фенол	210	-	-
15. Пивалевая кислота	295	-	-
16. Нитробензол	230	-	-
17. 1, 3-динитро- бензол	290	-	-
18. 1, 3, 5-тринитро- бензол	320	-	-

1)  $V_s$  получены из дифференциально-кондуктометрических данных

2)  $V_s$  вычислена по формуле (4<sup>a</sup>)

3) электролиты, экв. электропроводность которых использованы  
для анализа по уравнению (4<sup>a</sup>)



Соблюдение такой зависимости полностью соответствует предложенной здесь модели нарушения электропроводности (чем крупнее молекула неэлектролита, так в большом объеме она переструктурирует раствор).

Надо подчеркнуть, что отрезок абсциссы практически совпадает со значением собственного объема молекулы воды (дополнительная точка).

Из зависимости (5) в сторону меньшего влияния выпадают алициклические и ароматические соединения (см.рис.3).

Они образуют единую зависимость со следующими параметрами:

$$V_s = (2,5 \pm 16,0) + (7,04 \pm 0,47) \Sigma R_D \quad r = 0,991 \quad (6)$$

Причина такого явления может состояться в том, что циклические молекулы более шарообразные чем линейные, и поэтому исходя из геометрических соображений их активная поверхность (способная структурировать раствор) меньше при равных объемах молекул.

В заключении можно сделать замечание относительно нашей модели для описания концентрационной зависимости эквивалентных электропроводностей водных растворов сильных электролитов<sup>7</sup>. В предположении, что каждая ионная пара электролита характеризуется своим эквивалентным объемом переструктурирования  $V_s$ , можно получить также уравнение (4<sup>a</sup>), где переменная  $C$  обозначает только концентрацию самого электролита. В таком виде уравнение (4<sup>a</sup>) идентичен формулы Челеда, применимость которого для описания электропроводностей сильных электролитов проверено статистически<sup>7</sup>. Следовательно, мы имеем единую физическую модель для описания зависимости эквивалентных электропроводностей сильных электролитов как от их собственной концентрации в растворе, так и от концентрации добавляемых неэлектролитов.

Использование структурной модели раствора для описания других транспортных и термодинамических свойств растворов электролитов будет обсуждено в наших дальнейших сообщениях.

### Литература

1. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 13, Вып. 4(48), 530 (1976)
2. J. Čeleda, Sb. Vysoke Školy Chem-Technol, Praze, B11, 5 (1967)
3. J. Juillard, J.P. Morel, L. Avedikian, C. Lhermet, J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol., 69, 787 (1972)
4. T.L. Broadwater, R.L. Kay, J. Phys. Chem., 74, 3802 (1970)
5. J.E. Lind, R.M. Fuoss, J. Phys. Chem., 65, 999 (1961)
6. Справочник химика, т. I, ГОНТИ ХЛ, М.-Л., 1962, стр. 396.
7. В.А. Палъм, М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед. II, вып. I(39), 263(1974)

## КИСЛОТНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

И.А. Коппель, Л.А. Марецкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл

Лаборатория химической кинетики и катализа  
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 10 февраля 1977 г.

Методом потенциометрического титрования в диметилсульфоксиде (ДМСО) определены значения  $pK_a$  кислотной диссоциации некоторых алифатических спиртов, содержащих сильно-электроотрицательные заместители. Показано, что по своей способности влиять на чувствительность данной реакционной серии к индукционному влиянию заместителей ( $\rho^*$ ) этот растворитель занимает промежуточное положение между водой и газовой фазой. Обсуждаются возможные причины этого явления.

Переход из конденсированной среды (напр. воды) в газовую фазу оказывает существенное влияние на индукционные параметры различных реакционных серий (величины типа  $\rho^*$  для алифатических и параметры типа  $\rho^o(\rho)$  для ароматических серий).<sup>1,2</sup>

Для таких реакционных серий как диссоциация замещенных бензойных кислот и фенолов параметры этого типа ( $\rho^o$ ) меняются ощутимо даже при переходе из воды в водно-органические среды (вода - спирт, вода - ацетон и т.д.).<sup>2</sup>

В отличие от этого, параметр  $\rho^*$  для такой алифатической серии как кислотная диссоциация замещенных уксусных кислот постоянен (-1,7÷-1,8) во всех растворителях - доно-

рах водородной связи (вода, спирты и т.д.), отличающихся сравнимыми электрофильными свойствами, хотя и меняется<sup>+</sup> существенно при переходе в дипольные апротонные растворители (в ДМСО  $\rho^* = -3,49^3$ , в ДМФ  $-3,48^4$ , в  $\text{CH}_3\text{CN}$   $-3,84^4$ ).

Последние величины вдвое превышают соответствующие значения для воды и почти во столько же раз меньше параметра  $\rho^*$  этой реакционной серии в газовой фазе ( $-5,71$ )<sup>2</sup>. Величины  $\rho^*$  для серии кислотной диссоциации спиртов в воде ( $\rho^* = -2,72^2$ ) и в газовой фазе<sup>2</sup> ( $-7 \pm 8$ ) также значительно различаются. На основе весьма скудных литературных данных<sup>5,6</sup>, имеющихся для той же реакционной серии в среде ДМСО, невозможно<sup>7</sup>, однако, судить о величине  $\rho^*$  в этом растворителе. В связи с этим в ходе настоящего исследования были измерены  $\text{pK}_a$  трех спиртов, содержащих сильно-электроотрицательные заместители  $[(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  и  $[(\text{CH}_3)_3\text{NOH}]\text{ClO}_4^-]$ .

#### Экспериментальная методика

Использовалась потенциметрическая методика<sup>7</sup>. Титрантом служил  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  в смеси бензола с изопропиловым спиртом. Индикаторным электродом служил заполненный ртутью стеклянный электрод (см. ссылку 8). Проверку обратимости работы электрода осуществили согласно методике Ричи<sup>8</sup> (титрование ДМСО раствором моногидрата толуолсульфокислоты), а также многократным титрованием веществ с известными из литературы<sup>5</sup>

<sup>+</sup> В противоположность реакциям превращения нейтральной кислоты в отрицательно заряженный анион,  $\rho^*$  — параметр для реакции диссоциации положительно-заряженной кислоты (напр. диссоциация ионов аммония) практически не меняется при переходе из водного раствора в дипольный апротонный растворитель<sup>4</sup>.

<sup>≠</sup> Измерены  $\text{pK}_a$  некоторых алкилзамещенных спиртов и воды<sup>6</sup>.

значениями  $pK_a$  (бензойная кислота ( $pK_a = 11,0$ ), 2,6- $\text{NO}_2)_2$   $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$  (4,9), фенол (16,7)). Наклоны прямых в координатах  $E(\text{mV})$ - $p_a\text{H}$  неотличимы от теоретического (59,1). Некоторые типичные кривые титрования приведены на Рис. I.

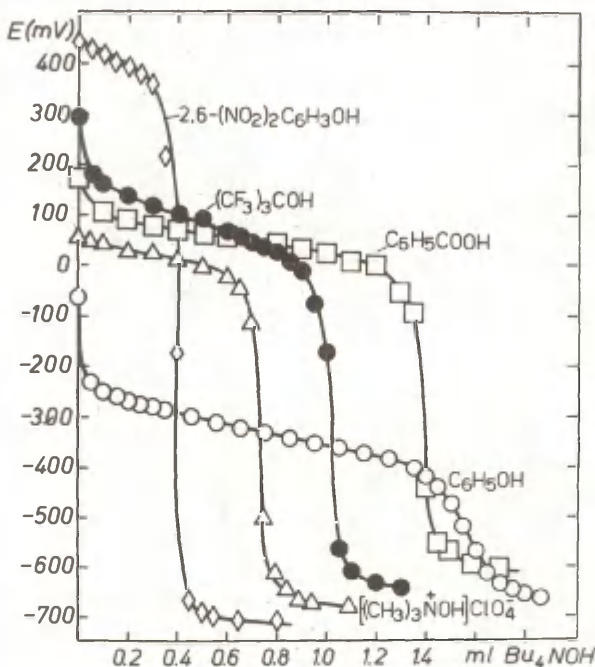


Рис. I

Потенциометрическое титрование некоторых слабых кислот в ДМСО. Титрант -  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  (0,0328 М), концентрация кислот 0,002 - 0,005 М, 25°C.

В таблице I приведены значения  $pK_a$  для спиртов, <sup>+</sup>изученных в этой работе.

<sup>+</sup> Использовались следующие образцы:  $(\text{CF}_3)_2\text{COH}$  фирмы "Aldrich",  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  фирмы РСР; перхлорат окиси триметиламина синтезировали взаимодействием  $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с водной хлорной кислотой.

Табл. I

Значения <sup>a)</sup>  $pK_a$  для изученных спиртов <sup>б)</sup> ХОН в ДМСО  
при 25,0°C

X	$pK_a$
1. $CH(CF_3)_2$	$15,2 \pm 0,2$
2. $C(CF_3)_3$	$10,4 \pm 0,2$
3. $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (перхлорат)	$10,8 \pm 0,3$

а) Величины  $pK_a$  для спиртов стандартизованы относительно значения  $pK_a = 11,0$  для бензойной кислоты <sup>5</sup>.

б) Концентрация спирта колеблется в интервале  $2 \times 10^{-4}$  -  $3 \times 10^{-3} M$

### Обсуждение результатов

Совместная обработка результатов из табл. I и литературных данных <sup>5,6</sup> для  $X = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$  и трет.-  $C_4H_9$  согласно однопараметровому уравнению Тафта проведена в трех вариантах (см. также Рис. 2):

1. Электростатическая поправка <sup>9</sup> для  $\overset{+}{N}(CH_3)_3$  не вводилась, **6\*** для этого соединения (4,16) взят из работы <sup>10</sup>, а для остальных заместителей из работы <sup>11</sup>.

$$pK_a = (27,15 \pm 0,70) - (4,43 \pm 0,31) \sigma(x)^* \quad (I)$$

$$r = 0,987, \quad s\% = 7,5 \quad s = 1,4$$

2. Для  $\overset{+}{N}(CH_3)_3$  введена электростатическая поправка,, учитывающая стабилизирующее взаимодействие точечных единичных зарядов в анионной форме спирта ;  $r_{N-O} = 1,36 \text{ \AA}^0$ ,  $D = 46$ ,  $\Delta pK_{\text{эл.ст.}} = 3,8$ ;  $pK_a$  (испр) = 14,6;



$$\sigma_{\text{N}^+(\text{CH}_3)_3}^* = 3,27^{\text{II}}$$

$$\text{pK}_a = (27,28 \pm 0,67) - (4,55 \pm 0,33) \sigma_{(x)}^* \quad (2)$$

$$r = 0,987; \quad s = 1,4; \quad s\% = 7,5$$

3. Для  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  также введена электростатическая поправка. Однако заряды ( $\pm 0,68$ ) на N и O рассчитаны из дипольного момента ( $\mu = 5,02$  дебая) окиси триметиламина, принимая модель точечного диполя и прежнее расстояние  $r_{\text{N-O}} = 1,36 \text{ \AA}$ . В этом случае

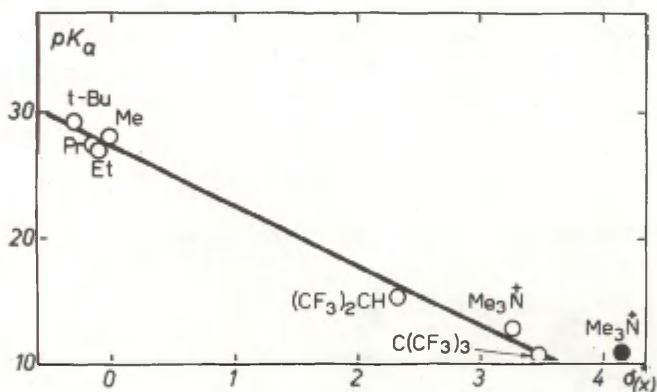


Рис. 2. Корреляция  $\text{pK}_a$  кислотной диссоциации алифатических спиртов  $\text{XOH}$  в среде ДМСО от  $\sigma_{(x)}^*$  Тафта. Прямая линия проведена согласно ур. (3). Зачернённая точка для  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  соответствует варианту без учета электростатической коррекции.

$$\Delta pK_{\text{эл.ст.}}^* = 1,3 \text{ и } pK_a(\text{испр.}) = 12,6$$

$$\sigma_{\text{H}}^*(\text{CH}_3)_3 = 3,27^{\text{II}}$$

$$pK_a = (27,27 \pm 0,4) - (4,78 \pm 0,20) \sigma^*(x) \quad (3)$$

$$r = 0,995; \quad s = 0,86; \quad s\% = 4,6$$

Пока трудно отдать явное предпочтение какому-нибудь одному из этих вариантов. Правда, по своим статистическим характеристикам уравнение (3) отличается несколько большей точностью.

Очевидным, однако, является факт, что величина  $\rho^*$  для этого растворителя отличается значительно от соответствующих значений для воды (1,7 раза больше) и газовой фазы (1,7 раза меньше). В этом смысле имеется полная аналогия с данными для серии кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот<sup>2</sup>.

На основе уравнения<sup>II</sup>

$$2,3RT \rho^* = \alpha^* (\sigma_{\text{конеч.}}^* - \sigma_{\text{исх}}^*)$$

при допущении постоянства  $\sigma_{\text{исх}}^* = \sigma_{\text{OH}}^* = 1,40$  ( $\alpha^* = 2,61$ ) можно рассчитать  $\sigma_{\text{конеч.}}^* = \sigma_{\text{O}^-}^* = -1,09$  для  $\text{O}^-$  группы. Последняя величина, как и соответствующее значение  $\sigma^*$  для  $\text{COO}^-$  группы находится между значениями  $\sigma^*$  для воды и газовой фазы<sup>2</sup>.

$\text{OH}$  (полная протонизация)

$$\sigma^* = 1,40$$

$\text{O}^-$  (ДМСО)

$$\sigma^* = -1,09$$

$\text{O}^- \dots \text{H}_2\text{O}$

$$\sigma^* = 0 \text{ (вода)}$$

$\text{O}^-$  отсутствие сольватации (газовая фаза)

$$\sigma^* = -2,2$$

В рамках данного подхода (ср. также<sup>2,3,II</sup>) изменения  $\sigma^*$ -константы (т.е. электронодонорных свойств)  $\text{O}^-$ -группы при варьировании природы специфических сольватационных взаимодействий - наличие или отсутствие водородных связей -

рассматривается в качестве главной причины изменения параметров чувствительности реакций этого зарядного типа.

### Л и т е р а т у р а

1. R.W. Taft, " Proton Transter Reactions ", E.F. Caldin, V. Gold (ed.), Chapman, Hall, London, 1975, стр. 3I
2. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., II, 985 (1975)
3. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, В.А. Пальм, там же, II, 99 (1974)
4. М.М. Пейпс, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, И.А. Коппель, там же, I3, 203 (1976)
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакции, В.А. Пальм (ред.), т. I (I). Москва, 1975
6. C.D. Ritchie в книге " Solute-Solvent Interactions", J.F. Coetzee, C.D. Ritchie (ed.), Marcel Dekker, New York, 1969, стр. 2I9
7. И. Денеш, Титрование в неводных средах, Москва, 197I
8. C.D. Ritchie, R.E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., 89, 1721 (1967)
9. В.А. Пальм, В.М. Нуммерт, Т.О. Пюсса, М.М. Карельсон, И.А. Коппель, Реакц. способн. орган. соедин., IO, 223 (1973)
- IO. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, М.М. Уудам, там же, I2, 449 (1975)

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА С ФЕНИЛ-  
МАГНИЙБРОМИДОМ В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО МАГНИЯ И  
БОЛЬШИХ ДОБАВОК ТРИЭТИЛАМИНА

В.Пяллин, Х.Соова, А.Туулметс

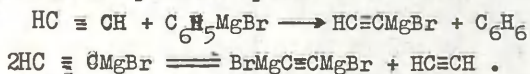
Тартуский государственный университет, кафедра органической  
химии, г. Тарту, Эст. ССР.

Поступило 1 апреля 1977 г.

Термографическим методом изучена кинетика реакции фенилмагнийбромида с ацетиленом в этиловом эфире в присутствии 2-360 моль% триэтиламина. Получены результаты, подтверждающие механизм действия катализатора, выдвинутый ранее. Высказано предположение о нециклическом переходном состоянии реакции. Найдено, что в присутствии триэтиламина добавки бромистого магния повышают скорость реакции. Последнее явление объяснено исходя из представления об эффективных основности и кислотности реагентов.

## I. В в е д е н и е .

В предыдущей работе<sup>I</sup> мы показали, что реакция ацетилена с фенилмагнийбромидом протекает по схеме



Добавки триэтиламина существенно ускоряют весь процесс в этиловом эфире, причем реакция диспропорционирования (вторая стадия) более чувствительна к влиянию катализатора.

Так, уже в присутствии весьма малых количеств триэтиламина реакция образования магнийбромацетилена становится скоростью определяющей стадией процесса.

Ввиду особенностей методики эксперимента мы **ограничи-**лись малыми добавками триэтиламина (менее 0,17 моль% по отношению к фенилмагнийбромиду). Тем не менее был предложен механизм действия катализатора. Исследование влияния больших добавок амина связано с изучением кинетики быстрых реакций. На наш взгляд, в данном случае единственной реальной методикой является регистрация тепла, выделяемого в ходе реакции. Такая термографическая методика была нами применена для **ис-**  
**следования** взаимодействия магнийорганических соединений с кетонами<sup>2,3</sup>. Описание аппаратуры, примененной в настоящей работе, приведено в экспериментальной части.

В предыдущей работе мы держали концентрацию ацетилена в реакционной смеси постоянной, а за ходом реакции следили одновременно по поглощению ацетилена и выделению бензола. В этой работе мы применяли большой избыток фенилмагнийбромида по отношению к ацетилену, который вводился в реакционную смесь в виде раствора. Проведение реакции в псевдомономолекулярных условиях существенно упрощает кинетику процесса. Изучались влияние различных добавок триэтиламина на скорость реакции, а также зависимость последней от содержания бромистого магния в реакционной смеси в присутствии триэтиламина. Полученные результаты приводятся в соответствующих разделах статьи.

В каждом кинетическом опыте записывалась термограмма **реакции** — график изменения температуры реакционной смеси во времени. Форма термограммы определяется скоростями реакции и теплообмена, а также теплоемкостями реакционной смеси и стенок калориметра. Истинная кинетическая кривая может быть вычислена с учетом теплообмена (см. нашу работу<sup>2</sup>). Однако, как мы показали ранее<sup>3</sup>, в случае достаточно адиабатической системы (теплообмен только с внутренними стенками калориметра) и применения дифференциального метода расчета константы скорости, можно опустить трудоемкую операцию учета теплообмена

без заметного ущерба для точности результатов. Проверочные расчеты показали, что константы скорости, рассчитанные в этой работе с учетом теплообмена и без этого различались не более чем на 2-3%. Поэтому теплообмен в дальнейшем не учитывался.

Изучение термограмм показало, что в начале реакции (0-30% глубины превращения) процесс имеет первый кинетический порядок. Далее следует участок с нецелочисленным порядком, а в конце реакции (примерно от 60% превращения, считая на суммарное количество выделенного тепла) процесс опять следует по первому порядку. Соответственно были найдены две константы скорости первого порядка из каждого кинетического опыта.

Константа скорости начального периода процесса определялась как

$$k_I = \frac{v_0}{[C_2H_2]_0}$$

где начальная скорость  $v_0$  является наклоном касательной термограммы в ее начальной точке в мм/сек, а начальная концентрация ацетилена выражена через суммарный тепловой эффект процесса в мм высоты термограммы. Предполагается, что при варьировании условий проведения реакции не изменяются доли элементарных реакций в суммарном процессе, и таким образом тепловой эффект остается постоянным. Следует учесть, что суммарный тепловой эффект состоит из тепловых эффектов двух последовательных элементарных реакций. Поэтому найденные таким образом константы  $k_I$  являются только пропорциональными истинным константам скорости первой стадии реакции.

Варьированием начальной концентрации ацетилена при постоянных концентрациях реактива Гриньяра и амина проверялся порядок начальной стадии реакции по ацетилену. Наклон прямой зависимости  $\log v_0$  от  $\log [C_2H_2]_0$  действительно равен единице в широком диапазоне концентраций ацетилена.

Константы первого порядка конечной стадии реакции,  $k_2$ , определялись дифференциальным методом Рудакова<sup>4</sup> (см. нашу работу<sup>3</sup>).



Согласно установленному механизму реакции можно предположить, что константы скорости первой стадии процесса относятся к реакции образования магнийбромацетилен. Значение константы скорости образования димагнийдибромацетилен в присутствии триэтиламина несомненно много выше константы скорости первой реакции, однако в условиях данного эксперимента, ввиду очень низкой концентрации магнийбромацетилен, скорости обоих процессов, вероятно, соизмеримы. Константа  $k_2$  является, ~~по-видимому~~, функцией констант скоростей элементарных реакций процесса. Ввиду недостаточной точности термографического метода проведение математического анализа процесса не оправдывается. Можно предположить, однако, что изменения в отношениях элементарных констант скоростей отражаются в значениях  $k_2$ .

## 2. Влияние триэтиламина.

Для изучения влияния добавок триэтиламина на кинетику реакции к исходному раствору фенилмагнийбромида добавлялись соответствующие количества катализатора. Кинетические константы определялись из экспериментов, где триэтиламин присутствовал в количествах от 2 до 360 моль% по отношению к фенилмагнийбромиду. Концентрация реактива Гриньяра варьировалась в зависимости от добавленного количества амина в пределах от 0,70 до 0,54 н, причем соотношение  $[Br]/[Mg]$  равнялось 1,08. Более высокое содержание триэтиламина в реакционной смеси привело к скоростям реакции, не поддающимся измерению с достаточной точностью. Константы скорости первого порядка начального и конечного периодов реакции,  $k_1$  и  $k_2$  (см. раздел I.), приведены в таблице I.

Значение константы  $k_1$  сильно растет с повышением относительного содержания триэтиламина в реакционной смеси. Значение  $k_2$  менее чувствительно к добавкам триэтиламина.

Соответствующие каталитические константы в табл. I ~~рассчитывались следующим образом~~.

Введем обозначения:

Таблица I

Константы скорости и каталитические константы для начальной и конечной стадий реакции в присутствии триэтиламина при 20°C.

$[G]_0$ моль/л	$[A]_0$ моль/л	$k_1 \cdot 10^2$ сек	$k_2 \cdot 10^2$ сек	$[G]_{\text{кат}}$ моль/л	$k_1$ кат	$k_2$ кат
0,69	0,012	0,25	0,40	0,011	0,24	0,36
0,66	0,024	0,55	0,69	0,022	0,25	0,32
0,70	0,048	1,24	0,98	0,043	0,29	0,25
0,68	0,224	4,90	2,47	0,193	0,25	0,13
0,54	0,44	...	3,68	0,32	...	0,12
0,66	0,62	...	4,38	0,45	...	0,10
0,61	0,73	11,4	4,37	0,47	0,24	0,09
0,64	0,84	16,0	4,53	0,51	0,31	0,08
0,60	0,90	17,8	4,77	0,50	0,36	0,09
0,62	1,05	...	5,87	0,54	...	0,11
0,59	1,20	20,3	5,98	0,53	0,38	0,11
0,59	1,40	...	8,05	0,54	...	0,15
0,58	1,62	...	8,29	0,54	...	0,15
0,54	1,93	...	8,74	0,51	...	0,17

G - фенилмагнийбромид

A - триэтиламин

E - этиловый эфир

Ac - ацетилен

В псевдомономолекулярных условиях проведения реакции, пренебрегая медленной некаталитической реакцией, имеем для скорости реакции

$$v = - \frac{d[Ac]}{dt} = k_{\text{кат}}[GEA][Ac]$$

и

$$k_{\text{кат}} = \frac{k_{\text{набл}}}{[GEA]}$$

Концентрация комплекса GEA рассчитывалась исходя из предположения о существовании равновесия



по формуле

$$[GEA] = q - \sqrt{q^2 - [G]_0[A]_0},$$

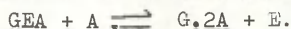
где

$$q = \frac{[G]_0 + [A]_0}{2} + \frac{[E]}{2K} \quad K = \frac{[GEA][E]}{[G.2E][A]}$$

Для константы равновесия K применялось значение, оцененное в предыдущей работе<sup>I</sup> ( $K \approx 100$ ). Следует отметить, что варьирование значения K в широких пределах сопровождается некоторыми изменениями в значениях каталитических констант, однако, не изменяет качественной картины зависимости последних от относительного содержания триэтиламина в реакционной смеси.

Концентрация свободного этилового эфира в реагенте оценивалась так, как это было сделано в предыдущей работе<sup>I</sup> с дополнительным учетом количества свободного амина.

При расчете концентрации комплекса GEA (табл. I) не учитывалось наличие второго равновесия



О величине константы этого равновесия сведений нет. Известно только<sup>5</sup>, что константа второго равновесия перекоординации комплекса этилмагнийбромид и I-этокси-2-метилбутана

с триэтиламином около 25 раз меньше по сравнению с константой первого равновесия. Можно предположить, что и в случае фенилмагнийбромида в этиловом эфире вторая константа равновесия перекоординации существенно меньше первой. Следовательно, только при концентрациях амина, превышающих концентрацию реактива Гриньяра, комплекс G.2A присутствует в количествах, соизмеримых с содержанием комплекса GEА.

Рассмотрим теперь каталитические константы отдельно для начальной и конечной стадий реакции.

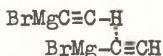
Каталитическая константа первой стадии реакции действительно постоянна вплоть до концентраций триэтиламина, несколько превышающих концентрацию реактива Гриньяра. Дальнейшее увеличение концентрации триэтиламина сопровождается небольшим ростом значения константы, что, вероятно, связано с присутствием комплекса G.2A.

Отсюда вытекает, что комплекс G.2A реакционноспособнее комплекса GEА, однако введение второй молекулы амина в комплекс вызывает несравненно меньшее увеличение реакционной способности, чем это наблюдается в результате введения первой молекулы (ср. нашу предыдущую работу<sup>1</sup>). Очевидно что по стерическим причинам эффективная основность триэтиламина в комплексе G.2A меньше чем в комплексе GEА. Это подтверждается также различием первой и второй констант равновесия перекоординации.

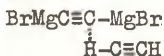
В случае механизма реакции с вытеснением координированной молекулы растворителя циклическое переходное состояние процесса протодеметаллирования одинаково в случае комплексов GEА и G.2A. Различие в реакционных способностях этих комплексов должно быть обусловлено тем, что молекула амина у остатка — GA замещается ацетиленом легче, чем молекула этилового эфира. Это кажется сомнительным, так как, учитывая вероятное значение константы равновесия образования комплекса G.2A (порядка I — 10), последний должен быть стабильнее комплекса GEА. Поэтому механизм с нециклическим переходным состоянием кажется более правдоподобным. Кроме того, тогда становится понятным, почему при замене растворителя на более сильное основание реакция диспропорционирования магнийбром-

ацетилена ускоряется в меньшей степени, чем обратная реакция димагнийдибромацетилена с ацетиленом (см. работу<sup>I</sup>), что невозможно в случае симметрического четырехцентрового переходного состояния.

Действительно, в активированном комплексе реакции диспропорционирования



одна молекула магнийбромацетилена выступает в роли ацетиленового соединения, а другая реагирует как магнийорганическая частица. Комплексаия с сильным основанием подавляет кислотность первого и увеличивает нуклеофильность второго реагента. В обратной реакции



комплексаия основания с любым атомом магния увеличивает нуклеофильность реагента.

Каталитические константы второй стадии реакции уменьшаются по мере роста относительного содержания триэтиламина до отношения 1,3:1. Если допустить, что каталитическая константа конечной стадии процесса является хотя бы грубо пропорциональной константе скорости превращения магнийбромацетилена в димагнийдибромацетилен, то этим подтверждается наше предположение<sup>I</sup> о том, что большие добавки катализатора имеют меньшую активность для реакции диспропорционирования.

Действительно, в случае малых добавок амина активированная магнийорганическая частица реагирует с неингибированным ацетиленовым соединением, присутствующем в избытке. С ростом концентрации катализатора концентрация неингибированных частиц падает, что снижает каталитический эффект.

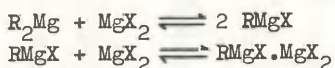
Дальнейшее повышение каталитической константы может быть связано с ростом константы скорости первой стадии реакции, которая, наряду с другими факторами, также определяет значение кажущейся константы скорости конечной стадии.



### 3. Влияние бромистого магния.

Известно, что реакционная способность реактива Гриньяра зависит от относительного содержания магнийгалогенида. Так, например, константа скорости реакции этилмагнийбромид с I-гексином в этиловом эфире падает по мере роста отношения  $[MgBr_2]/[(C_2H_5)_2Mg]$  от 1:1 до 2:1 оставаясь постоянной при больших значениях<sup>6</sup>. Качественно подобное влияние магнийгалогенидов на скорость реакции было обнаружено в реакции реактива Гриньяра с кетонами<sup>7-10</sup>, сложными эфирами<sup>9</sup>, нитрилами<sup>11</sup> и фосфонатами<sup>12</sup>. В противоположность ожидаемому, добавки бромистого магния к этилмагнийбромиду в присутствии диметиламина повышают скорость реакции с I-гексином<sup>13</sup>.

Влияние магнийгалогенидов, подавляющее реакционную способность реактива Гриньяра, обусловлено смещением равновесий



в сторону образования менее реакционноспособных частиц. В свете этого, результаты экспериментов с третичным амином не поддавались объяснению.

Мы изучили влияние добавок бромистого магния к фенилмагнийбромиду на скорость реакции с ацетиленом в этиловом эфире в присутствии триэтиламина и без добавки катализатора.

Некаталитическая реакция исследовалась методикой, описанной ранее<sup>1\*</sup>. Раствор фенилмагнийбромид имел концентрацию 0,71N по активному магнию и 1,82N по бромид-иону, что соответствует комплексу  $C_6H_5MgBr \cdot MgBr_2$  в насыщенном растворе бромистого магния. Константа скорости реакции при 20°C, определенная по выделению бензола, была  $2,4 \cdot 10^{-5}$  л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>. Это значение в 1,8 раза меньше константы скорости для обыкновенного фенилмагнийбромид.

Каталитическая реакция исследовалась термографически. К раствору дифенилмagnия, содержащему 20 моль% триэтиламина, добавлялось определенное количество бромистого магния и концентрация раствора доводилась до заданной. Определялись константы

\* этот эксперимент провел М. Лопп  
101



скорости начальной стадии реакции (см. раздел I.). Зависимость последних от относительного содержания бромистого магния изображена на рис. I.

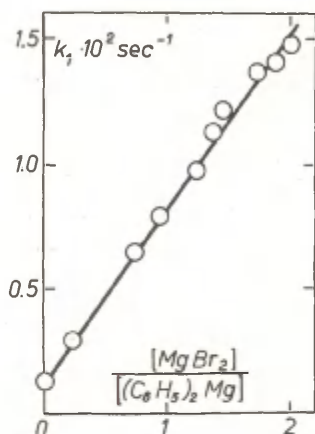
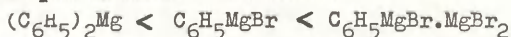


Рис. I

Зависимость константы скорости начальной стадии реакции от относительного содержания бромистого магния в присутствии триэтиламина  $[G] = 0,38 \text{ N}$ ,  $[A] = 0,076 \text{ M}$

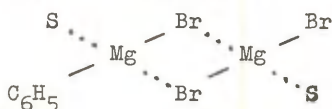
Оказывается, что константа скорости линейно зависит от отношения  $[MgBr_2] / [(C_6H_5)_2Mg]$  начиная от чистого дифенилмагния до состава смеси, соответствующего комплексу  $C_6H_5MgBr \cdot MgBr_2$ .

В присутствии амина добавки бромистого магния смещают вышеприведенные равновесия в сторону образования частиц, более реакционноспособных, если они сольватированы триэтиламином. Ряд их реакционной способности



следует из представления об эффективных основности и кислотности реагентов (см. нашу работу<sup>I4</sup>, а также<sup>I5</sup>). Мы показали<sup>I5, I6</sup>, что по отношению к дифенилмагнию этиловый эфир является более сильным основанием, чем триэтиламин. Поэтому каталитический эффект триэтиламина отсутствует. В случае фенилмагниибромид триэтиламин как основание значительно сильнее этилового эфира и проявляет мощный каталитический эффект.

## Комплекс фенилмагнийбромид с бромистым магнием



оказывается, ввиду меньших стерических требований, наиболее сильной Дьюисовской кислотой в этом ряду. В данном случае разность эффективных основностей триэтиламина и этилового эфира максимальна, что и находит своё отражение в каталитическом эффекте триэтиламина.

## 4. Экспериментальная часть.

### Реагенты

Этиловый эфир сушился над  $P_2O_5$  и перегонялся из раствора фенилмагнийбромид.

Триэтиламин обрабатывался KOH, перегонялся из раствора фенилмагнийбромид и ректифицировался. Чистота (методом ГЖХ) не менее 99,8%.

Раствор ацетилен. Абсолютный этиловый эфир насыщался при  $20^\circ C$  ацетиленом, пропущенным через раствор фенилмагнийбромид.

Фенилмагнийбромид приготавлился из очищенного бромбензола и магния обычным способом<sup>17</sup>. Все операции с очищенными реагентами и реактивами Гриньяра проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

Лифенилмагний. К 1N раствору фенилмагнийбромид добавлялось эквимолекулярное количество очищенного диоксана. Через 24 ч отделялся прозрачный раствор. Содержание  $MgBr_2$  0,006 N, диоксана менее 0,5%.

Бромистый магний, триэфират, приготавливался из брома и магния в среде абсолютного эфира и перекристаллизовывался из сухого бензола.

### Кинетика реакции

Реакцию проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе

(объем 34 мл), снабженном оболочкой из пенопласта и помещенном в термостатированный сосуд. Через две плотно закрываемые трубки в корпусе реактора вводились мешалка и термистор КМТ-14, включенный в мостовую схему с самопишущим потенциометром ЕЗ-2. Третье отверстие использовалось для введения реагентов. Шкала потенциометра была калибрована для диапазона температур 19,8–20,3°C. Электрические схемы были тщательно экранированы. В термостатированных частях аппаратуры поддерживалась температура 19,8°C при помощи термостата УТ-10.

Аппаратуру продували чистым аргоном и в реактор сифонировали 25–30 мл раствора реактива Гриньяра, термостатированного при 19,8°C. Включали мешалку и в случае надобности доводили температуру системы до 19,8°C впуская тонкую струю чистого аргона. При помощи медицинского шприца вводили около 0,6 мл раствора ацетилена. Концентрация реактива Гриньяра всегда превышала концентрацию ацетилена около 100 раз. Изменение температуры реакционной смеси (около 0,4°C к концу реакции) записывалось на ленте самописца. Скорость ленты варьировалась в зависимости от скорости реакции от 10 до 180 мм/мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Лош, Э.Отса, В.Пяллин, А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 13, вып. 4(48), 515 (1976)
2. А.Туулметс, Кинетика и катализ, 5, 74 (1964)
3. Ю.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 5, вып. 4(18), 1041 (1968)
4. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, 1, 177 (1960)
5. P. Vink, The Structure of Grignard-Ether Complexes in Solution, Theses, Free University of Amsterdam, 1969
6. J.H. Wotiz, O.A. Hollingsworth, R.E. Dessy, J. Org. Chem., 21, 1063 (1956)
7. А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 11, вып. 1, 196 (1964)

8. S.G. Smith, G. Su, Tetrahedron Letters, 1966, 4417
9. T. Holm, Acta Chem. Scand., 21, 2753 (1967)
10. S.E. Rudolph, L.F. Charbonneau, S.G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 95, 7083 (1973)
11. H. Edelstein, E.J. Becker, J. Org. Chem., 31, 3375 (1966)
12. H.R. Hayes, J. Org. Chem., 33, 4201 (1968)
13. J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth, A.W. Simon, J. Org. Chem., 24, 1202 (1959)
- I4. А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., II, вып. I(39), 79 (1974)
- I5. В.Пяллин, А.Ляэне, У.Таммару, А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., I3, вып. I(45), I4I (1976)
- I6. С.Вийрлайд, В.Пяллин, А.Туулметс, Уч. зап. Тартуского ун-та, 384, 95 (1976)
- I7. С.Т.Иоффе, А.Н.Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, Изд. АН СССР, М. 1963

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

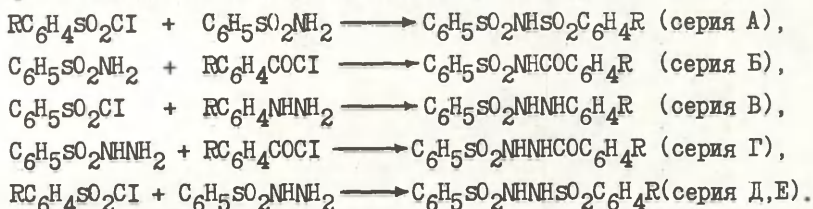
В.П.ЧЕРНЫХ, В.И.МАКУРИНА

Харьковский фармацевтический институт, Харьков, УССР

Поступило 20 января 1977 г.

Синтезированы замещенные амиды и гидразиды ароматических сульфокислот, для которых методом потенциометрического титрования в 60% водном диоксане при 25°C измерены константы ионизации. Осуществлена корреляция найденных величин с  $\sigma$ -константами Гаммета. Методом "р - р" вычислены коэффициенты электронной проводимости групп NH, SO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>NH, CONH. Обсужден механизм передачи электронных влияний заместителей на реакционный центр через указанные группы.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой и серной кислот [1-11], нами были синтезированы замещенные амиды и гидразиды ароматических сульфокислот. Схемы химических реакций, положенные в основу синтеза указанных соединений, представлены следующими уравнениями:



Замещенные амиды и гидразиды аренсульфокислот (табл.1) бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в водных растворах щелочей, аммиака и органических растворителей. Идентификация полученных соединений проводилась по данным элементарного анализа, ИК- и УФ-спектров.

Вышеназванные соединения могут быть объединены общей формулой  $RC_6H_4SO_2NHR'$ . Процесс кислотной ионизации сульфамидов и сульфогидразидов всех реакционных серий может быть описан следующей схемой:

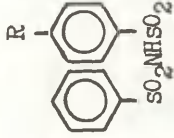
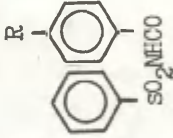


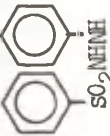
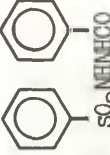
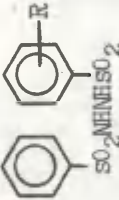
Представленные в табл.1 значения  $pK_a$  свидетельствуют о заметном влиянии на кислотность исследованных соединений природы радикала, связанного с сульфамидной группой. N-Арил-сульфамиды аренсульфокислот (серия А) характеризуются наиболее высокой кислотностью ( $pK_a = 2,30-3,61$  ед.), что вызвано значительным акцепторным действием групп  $SO_2$ , флангирующих имидный азот. Замена аренсульфонильного радикала на ароильный (серия Б) или ариламидный (серия В) приводит к уменьшению кислотности. Кислотные свойства исследуемых соединений в названных сериях уменьшаются в ряду  $A > B > B$ .

При введении группы  $CO$  (серия Г) и группы  $SO_2$  (серии Д, Е) между  $\beta'$ -азотом и ароматическим радикалом серии В наблюдается увеличение кислотности. Рассматривая соединения серий Д и Е, можно предполагать, что при наличии донорных заместителей (X) в одном из бензольных колец  $\beta$ -N-арилсульфогидразидов бензолсульфокислот (серия Д) отщепление протона водорода при диссоциации происходит по  $\alpha$ -атому азота, т.к. в этом случае на  $\alpha$ -атоме азота более низкая электронная



Таблица 1  
Константы ионизации производных аренсульфонилсод и корреляционная зависимость  
pKa от  $\sigma$ -Гаммета

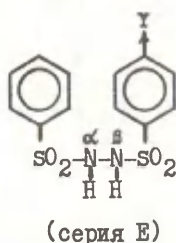
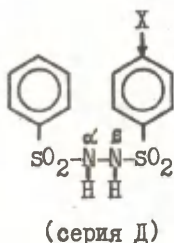
Соединение	Формула	R в формуле	pKa в 60% водн. диоксане	Серия и соединения, взятые для составления уравнения	Корреляционное уравнение	r <sup>2</sup>	S
1	2	3	4	5	6	7	8
1		II-OCH <sub>3</sub>	3,61	A (1 - 5)	$pK_a = (3,26 \pm 0,01) -$ $-(1,281 \pm 0,021) \cdot \sigma$	0,992	0,048
2		II-CH <sub>3</sub>	3,47				
8		H	3,20				
4		II-Cl	2,97				
5		II-NO <sub>2</sub>	2,30				
6		II-NH <sub>2</sub>	6,48	B (6 - 10)	$pK_a = (5,70 \pm 0,03) -$ $-(1,246 \pm 0,093) \cdot \sigma$	0,989	0,069
7		H	5,64				
8		II-CH <sub>3</sub>	5,75				
9		II-OCH <sub>3</sub>	6,00				
10		II-NO <sub>2</sub>	4,67				

1	2	3	4	5	6	7	8
11		II-Cl	10,75	B (11-14)	$pK_a = (11,39 \pm 0,03) -$ $-(2,54 \pm 0,063) \cdot \epsilon$	0,993	0,083
12		II-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	9,75				
13		H	11,28				
14		II-NO <sub>2</sub>	9,38				
15		II-OCH <sub>3</sub>	10,08	Г (15-19)	$pK_a = (9,70 \pm 0,02) -$ $-(1,14 \pm 0,058) \cdot \epsilon$	0,995	0,056
16		II-CH <sub>3</sub>	9,88				
17		H	9,68				
18		II-Br	9,41				
19		II-NO <sub>2</sub>	8,78	Д (20-28)  Е (23-26)	$pK_a = (9,23 \pm 0,01) -$ $-(1,103 \pm 0,090) \cdot \epsilon$	0,998	0,032
20		II-OCH <sub>3</sub>	9,52				
21		II-CH <sub>3</sub>	9,44				
22		III-CH <sub>3</sub>	9,28				
23		H	9,22				
24		II-Cl	8,85				
25		III-NH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	8,86				
26		II-NO <sub>2</sub>	8,12				

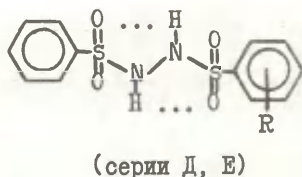
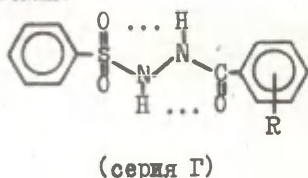
ⓧ Определение  $pK_a$  проводили по методике, описанной в [11].

ⓧⓧ Значения реакционных констант ( $\rho$ ), коэффициента корреляции ( $r$ ) и стандартного отклонения ( $S$ ) были рассчитаны методом наименьших квадратов на ЗЕМ "Найри-2".

плотность, чем на  $\beta$ -атоме. В случае акцепторных заместителей (Y) электронная плотность ниже на  $\beta$ -атоме гидразида и диссоциация этих веществ происходит по  $\beta$ -атому азота (серия Е).



Сравнивая константы ионизации соединений серии Г, Д и Е, можно отметить, что  $\beta$ -N-арилсульфогидразиды аренсульфокислот проявляют более кислый характер ( $pK_a = 8,12-9,52$ ), что связано с большим акцепторным действием группы  $SO_2$  по сравнению с группой  $CO$  в серии Г ( $pK_a = 8,78-10,08$ ). Низкие значения кислотностей в соединениях серий Г, Д и Е связаны не только с введением донорной  $NH$  группы в соединения серии А и Б, но и возможностью образования внутримолекулярных водородных связей, которые препятствуют ионизации этих соединений.



Количественная оценка влияния заместителей на изменение констант ионизации серий А-Е производилась с помощью уравнения Гаммета. Данные корреляции  $pK_a$  с  $\sigma$ -константами представлены в табл.1. Величины  $\rho$  количественно характери-

зуют изменение электронной плотности на азоте сульфамидной или сульфогидразидной групп.

Из приведенных корреляционных уравнений видно, что реакционные константы исследованных серий А, Б и Г, Д незначительно отличаются друг от друга в указанных парах. Это может быть объяснено примерно одинаковой удаленностью заместителей от реакционного центра: разделяющие группы  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}$  в случае серий А и Б,  $\text{CONH}$  и  $\text{SO}_2\text{NH}$  в случае серий Г и Д.

Используя реакционные константы серий А-Д, а также  $\rho$  серии констант ионизации ариламидов бензолсульфокислот [11], методом " $\rho - \rho$ " [12] рассчитаны коэффициенты электронной проводимости ряда групп:

$$z_{\text{SO}_2} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А [11])}} = 0,44, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}} = 0,43, \end{cases}$$

$$z_{\text{CO}} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Б, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,43, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}} = 0,45, \end{cases}$$

$$z_{\text{NH}} = \begin{cases} \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия В, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,88, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Б, табл.1)}} = 0,89, \\ \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, табл.1)}} = 0,87, \end{cases}$$

$$z_{\text{SO}_2\text{NH}} = \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Д, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,37,$$

$$z_{\text{CONH}} = \frac{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия Г, табл.1)}}{\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}} \text{ (серия А, [11])}} = 0,40.$$

Полученные результаты о коэффициентах электронной проводимости отдельных групп, а также литературные данные приведены в табл.2.

Таблица 2

Коэффициенты электронной проводимости некоторых групп

Группа	Величины $z$ , рассчитанные методом " $\rho - \rho$ "	Средние значения $z$	Литературные данные
NH	0,88	0,88	0,40 [13]
	0,89		0,90 [16]
	0,87		0,93 [14]
			0,56 [15]
CO	0,43	0,44	0,38 [16]
	0,45		0,68 [17]
			0,42 [18]
SO <sub>2</sub>	0,44	0,44	0,19 [19]
	0,43		
CONH	0,40	0,40	0,42 [20-23] 0,19 [24-26]
SO <sub>2</sub> NH	0,37	0,37	0,40 [27]

Как видно из табл.2, коэффициент электронной проводимости сульфогруппы, вычисленной из данных  $\rho_{\text{КА}}$  синтезированной

ных нами соединений, ( $z_{\text{SO}_2} = 0,44$ ) более чем в 2 раза превышает величину  $z_{\text{SO}_2}$ , приведенную в работе [19]. Такое расхождение в величинах коэффициентов проводимости, по-видимому, связано с различным механизмом передачи электронного влияния заместителей на реакционный центр. В исследованных нами соединениях наряду с индукционным эффектом передача электронных влияний осуществляется через  $p$  и  $d$  электронные орбитали, участвующие в сопряжении, а также через возможные для данных соединений внутримолекулярные водородные связи. Подтверждением наличия последних в рассмотренных структурах полученных соединений могут служить высокие значения как реакционных констант  $\rho$  (табл.1), так и высокие значения коэффициентов электронной проводимости сульфонильной и сульфамидной групп (табл.2).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1, 130 (1967).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Банний, ЖОрХ, 6, 5, 1015 (1970).
3. В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин, Реакц.способн.орган.соед., 11, 1, 7 (1974).
4. В.П.Черных, В.И.Гридасов, Реакц.способн.орган.соед., 11, 4, 791 (1975).
5. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, ЖОрХ, 11, 3, 556 (1975).
6. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 10, 1832 (1967).
7. В.П.Черных, Т.С.Джан-Темирова, В.И.Гридасов, В.И.Макурина, Реакц.способн.орган.соед., 11, 4, 801 (1975).



8. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Банний, Реакц.способн.орган.соед., 7, 1, 162 (1970).
9. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Укр.хим.ж., 40, 4, 414 (1974).
10. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Тезисы докл.всесоюзного совещ. по проблеме "Механизмы гетеролитических реакций", Л., 155 (1974).
11. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн.орган.соед., 9, 153 (1972).
12. В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
13. A.Fischer, D.A.R.Happer, J.Vaughan, J.Chem.Soc., № T-10, 4060 (1964).
14. А.П.Греков, В.Я.Веселов, ЖОрХ, 8, 2, 297 (1972).
15. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.И.Лагутская, Теорет.эксперим.химия, 4, 6, 735 (1968).
16. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.И.Лагутская, ДАН СССР, 172, 6, 1368 (1967).
17. В.А.Устинов, Г.С.Миронов, М.И.Фарберов, ЖОрХ, 8, 9, 1901 (1972).
18. А.П.Греков, В.В.Шевченко, Реакц.способн.орган.соед., 5, 1, 47 (1968).
19. Е.З.Кацнельсон, Ч.С.Франковский, ЖОрХ, 6, 8, 1696 (1970).
20. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.ж., 25, 1, 81 (1959).
21. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 5, 1552 (1963).
22. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр.хим.ж., 27, 2, 212, (1961).

23. А.П.Греков, В.К.Скрипниченко, ЖурХ, 3, 7, 1287 (1967).
24. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Щавинская, В.И.Рыбаченко, ЖурХ, 2, 10, 1857 (1966).
25. Е.В.Титов, А.П.Греков, В.И.Рыбаченко, В.В.Шевченко, Теорет.эксперим.химия, 4, 6, 742, (1968).
26. Е.В.Титов, Л.М.Литвиненко, Н.А.Измайлов, Укр.хим.ж., 27, 1, 87 (1961).
27. А.П.Греков, В.Я.Веселов, Л.И.Замулина, ЖурХ, 7, 4, 787 (1971).

# КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЯМИ РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ И СУЛЬФОКИСЛОТ ОТ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИО- ЛАН-І,І-ДИОКСИДОВ.

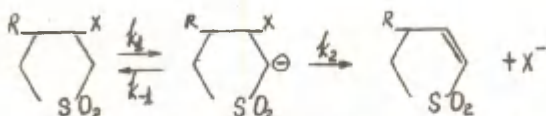
Т.Э.Безменова, Т.Д.Заика, С.М.Лукашов, Т.С.Луций

Институт химии высокомолекулярных соединений, АН УССР,  
Киев

Поступило 27 марта 1977 г.

На основании данных кинетики элиминирования галогеноводородов и сульфокислот от 3-(п-замещенных фенилсульфонилокси- и метилсульфонилокси)тиолан-І,І-диоксидов, 3-бром- и 3-хлортиолан-І,І-диоксидов под действием щелочей и аминов показано, что реакция подчиняется общему основному катализу и происходит по карбанионному механизму ( $E1cB$ ).

3-галогид и 3-метилсульфонилокси- и 3-арилсульфонилокси-тиолан-І,І-диоксиды реагируют с нуклеофильными реагентами с образованием 4,5-дигидротифен-І,І-диоксида и 3-замещенных тиолан-І,І-диоксида<sup>1,2</sup>. Отщепление кислот происходит преимущественно из положения 2,3 в отличие от дегидрогалогенирования производных тиолана<sup>3</sup>, подчиняющихся правилу Вагнера-Зайцева. Это различие можно объяснить, если предположить, что в случае 3-производных тиолан-І,І-диоксида отщепление кислот активирует  $SO_2$  группа путем образования карбаниона в положении 2 кольца. Нами<sup>4</sup> доказан предравновесный карбанионный механизм ( $E1cB$ )<sub>R</sub> элиминирования арилокси групп при щелочном гидролизе 3-арилокситиолан-І,І-диоксидов. В настоящей работе мы попытались оценить влияние природы уходящей группы X в реакции:



- I.  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{H}$ (а);  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{H}$ (б);  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{R}=\text{H}$ (в);  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{R}=\text{H}$ (г);  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ (д);  
 II.  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{H}$ (а);  $\text{X}=\text{OSO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ (б);  
 III.  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ; IV.  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}=\text{H}$ .

С этой целью исследовали кинетику реакции 3-(п-замещенных фенилсульфонилокси) тиолан-1,1-диоксидов (Iа-д), 3-метилсульфонилокси тиолан-1,1-диоксидов (IIа-б), 3-бром-(III) и 3-хлор-(IV) тиолан-1,1-диоксидов с KOH при 0-10°C и аминами ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C-N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ) при 40°C в 50% водном диоксане и в безводном ацетонитриле при 30°C. За ходом реакции следили по изменению электропроводности раствора, аналогично<sup>5</sup>. Результаты представлены в табл. I-3.

Таблица I

Результаты исследования кинетики щелочного гидролиза 3-замещенных тиолан-1,1-диоксидов в 50% водном диоксане (R-H).

Группа X	$k_{\text{OH}}$ , л·моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>			$E_a$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S^\ddagger$ кал	
	0°C	5°C	10°C		моль	град
$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	5,54±0,15	6,56±0,07	7,57±0,19	4,58	-40,17±0,04	
$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -п	-	-	7,32±0,14			
$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -п	-	-	7,30±0,20			
$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -п	-	-	7,67±0,17			
$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -п	-	-	8,47±0,15			
$\text{OSO}_2\text{CH}_3$	4,58±0,37	5,72±0,14	7,05±0,12	6,85	-32,26±0,06	
Br	4,60±0,23	6,03 <sup>±</sup>	7,20±0,30	6,50	-33,40±0,20	
Cl	1,95 <sup>±</sup>	2,63 <sup>±</sup>	3,40±0,20	8,94	-26,70±0,20	

\*Определяли по уравнению Аррениуса из данных для  $\text{X}=\text{Br}$ - $k_{\text{OH}}=11,0\pm0,3$  при 15°C;  $\text{X}=\text{Cl}$   $k_{\text{OH}}=6,5\pm0,5$  при 25°C,  $k_{\text{OH}}=8,9\pm0,1$  при 30°C.

II7

Результаты исследования кинетики реакции 3-фенилсульфонилокси- и 3-метилсульфонилокси-тиолан-1,1-диоксидов с аминами в буферных водных растворах диоксана 1:1 при 40°C

Р	Амин	$pK_a^*$	pH	$k_2$	$k_2^{\text{ист}}$ л.мсл. <sup>-1</sup> сек. <sup>-1</sup>	$k_1$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_{-1} \cdot 10^7$	$k_2 \cdot 10^6$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	С	8,46	9,14±0,01	0,044±0,002	0,052±0,002	0,058±0,001	7,06	1,060±0,010	1,495±0,019
			9,20±0,01	0,049±0,003	0,056±0,003	0,056±0,003	7,57	1,060±0,010	1,395±0,015
			9,28±0,01	0,059±0,003	0,067±0,003	0,061±0,001	9,01	1,115±0,010	1,235±0,015
H <sub>2</sub>	В	8,85	9,55±0,01	0,072±0,001	0,084±0,002	0,092±0,001	7,47	0,676±0,003	0,915±0,012
		9,85	10,35±0,01	0,142±0,004	0,186±0,009	0,198±0,001	5,88	0,146±0,001	0,248±0,003
CH <sub>3</sub>	А	9,85	10,35±0,01	0,145±0,002	0,184±0,002	0,186±0,001	5,59	0,126±0,001	0,226±0,002

А -  $N(C_2H_5)_3$ , В -  $N(C_2H_5)_2C_2H_4OH$ , С -  $N(CH_3)_2C_2H_4OH$

\* Определяли методом полунейтрализации в водном растворе диоксана 1 : 1 при 40°C

Таблица 3

Значения констант скорости реакции 3-замещенных тиолан- $I, I$ -диоксида с триэтиламино в ацетонитриле при  $30^{\circ}\text{C}$

Группа X	Cl	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}$	$\text{Br}^{\#}$
$k_2 \cdot 10^2$ л моль $^{-1}$ сек $^{-1}$	$0,554 \pm 0,005$	$1,009 \pm 0,013$	$1,108 \pm 0,037$	$2,214 \pm 0,060$

$\#$  При  $10^{\circ}\text{C}$   $k_2 \cdot 10^2 = 1,220$  л.моль $^{-1}$ .сек $^{-1}$

Во всех случаях щелочной гидролиз описывается кинетическим уравнением второго порядка (первым по веществу и по щелочи). В реакции с аминами при постоянной pH первый порядок по амину сохраняется при низкой концентрации амина  $[\text{B}]_{\text{общ}}$  и с увеличением её постепенно переходит в нулевой (рис.), что согласуется с кинетическим описанием двустадийного карбанионного механизма<sup>6</sup>:

$$k_{\text{набл.}} = k_{\text{OH}} \frac{K_w}{a_{\text{H}}} + \frac{k_{\text{I}} [\text{B}]}{(k_{-\text{I}}/k_2) [\text{BH}^+] + 1} = k_{\text{OH}} \frac{K_w}{a_{\text{H}}} + k_2 [\text{B}]_{\text{общ.}}$$

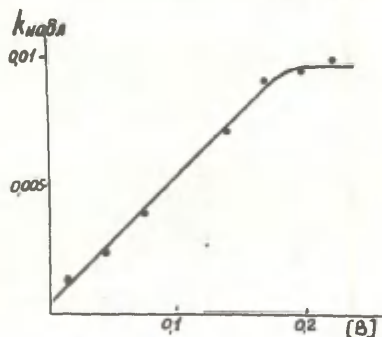


Рис. Изменение константы скорости от концентрации амина  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$  при реакции 3-фенилсульфонилокситиолан- $I, I$ -диоксида в буферном водном растворе диоксана  $1:1$  при  $\text{pH} = 9,14 \pm 0,01$ ,  $0,1 \text{ M KCl}$  и  $40^{\circ}\text{C}$ .

Сопоставление констант скорости отдельных стадий (табл.2), рассчитанных по методике<sup>7</sup>, показывает, что определяющей скоростью стадий в исследуемой реакции является образование карбаниона ( $k_{\text{I}} \ll k_{-\text{I}}$  и  $< k_2$ ).



Бимолекулярные константы скорости  $k_2^{\text{ист}}$ , найденные по уравнению:

$$k_2^{\text{ист}} = \frac{k_2}{K_a + a_H}$$

хорошо коррелируются по Бренстеду с основностью применяемых аминов:  $\lg k_2^{\text{ист}} = 0,399 \text{ pK}_a - 4,593$  ( $r=0,994$ ;  $S=0,026$ ) и величина коэффициента  $\beta=0,399$  указывает на общий основной катализ реакции.

Карбанионному механизму элиминирования соответствует малая чувствительность констант скорости щелочного гидролиза сульфонатов Ia-д к природе заместителя в пара положении кольца уходящей группы  $\text{p-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ :

$$\lg k_{\text{OH}} = 0,88 + 0,076 \text{ } \sigma_p \quad (r=0,966; S=0,006)$$

(при  $10^0$ )

и незначительное различие констант скорости элиминирования заместителей  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Обычно константы скорости щелочного гидролиза тозилатов и мезилатов отличаются более чем в 500 раз<sup>8</sup> и, как правило, тозилаты в сольволитических реакциях активнее бромидов. В исследуемой нами реакции в водном растворе диоксана (табл. I, 2) константы скорости элиминирования  $\text{RSO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , и  $\text{Cl}^-$  близки. В ацетонитриле с триэтиламином (табл. 3) соотношение констант скорости равно  $k_{\text{Br}}/k_{\text{RSO}_2\text{O}} \approx 2$  и  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}} \approx 4$ . Наблюдаемое заметное ускоре-

ние реакции 3-метилсульфонилоксид- и 3-арилсульфонилоксидио-лан-I, I-диоксидов с триэтиламином в водном диоксане по сравнению с ацетонитрилом (табл. 2 и 3), низкая величина энергии активации в условиях щелочного гидролиза и сильно отрицательное значение энтропии активации (табл. I), указывающее на высокую упорядоченность переходного состояния, позволяют предположить, что образующийся при отщеплении протона от 3-замещенных тиолан-I, I-диоксида карбанион специфически связан с сопряженной кислотой. В реакции с триэтиламином в ацетонитриле карбанион, возможно, существует в виде ионной пары. Этому соответствует большее влияние природы уходящей группы на скорость элиминирования и отсутствие солевого эффекта с добавкой  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}^-$ .

В последнее время карбанионный механизм  $(\text{EicB})_i$  и  $(\text{EicB})_{ir}$  по определению<sup>9</sup> или  $\text{E2cB}$ , по данным<sup>10</sup>, обсуждается в реакциях отщепления  $\text{Hгал}$  и  $\text{RSO}_2\text{OH}$  от 2-галогид(сульфонил-окси)этилфенилсульфонов<sup>10,11</sup> и 2-(п-толилсульфонилокси)циклопентил- и -циклогексил-п-толилсульфонов<sup>5</sup>. Сопоставление полученных и литературных данных позволяет заключить, что 3-замещенные тиолан-1,1-диоксида превосходят по активности циклические соединения с сульфонильной группой в боковой цепи, но уступают сульфонам с открытой цепью, например, 2-(п-толилсульфонилокси)пропил-п-толилсульфону. Это соответствует пониженной стабильности карбаниона у третичного атома углерода по сравнению со вторичным и более высокой  $\text{C-H}$  кислотности линейных сульфонов в сравнении с циклическими.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества I-IV синтезировали по описанной ранее методике<sup>12</sup>.

Диметилэтаноламид, диэтилэтаноламид, бутиламин очищали многократной перегонкой, защищая от  $\text{CO}_2$ . Для изучения реакции 3-галогид- и 3-метилсульфонилокси- и 3-арилсульфонилокситиолан-1,1-диоксидов с аминами в неводных условиях триэтиламин и ацетонитрил абсолютировали, как описано в<sup>13</sup>. Диоксан очищали по методу<sup>14</sup>. Буферные растворы аминов готовили по навеске соответствующего амина разбавлением смесью диоксан:вода=1:1. Значения  $\text{pK}_a$  аминов в водном диоксане 1:1 при 40°C определяли аналогично<sup>15</sup>.

Кинетические измерения проводили с помощью моста переменного тока Р-568. Термостатированную с точностью  $\pm 0,03^\circ\text{C}$  кондуктометрическую ячейку с платиновыми электродами объемом 6 мл использовали как реакционный сосуд<sup>5</sup>. Гидролиз соединений I-IV в водном диоксане 1:1 с  $\text{KOH}$  и реакцию с аминами в ацетонитриле проводили с эквимольным соотношением реагентов и избытком 1:2, 1:3, 1:4  $\text{KOH}$  и 1:2-1:14 амина. Наблюдаемую константу скорости рассчитывали по уравнению реакции первого порядка<sup>16</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лукашов С.М., Безменова Т.Э., ХГС, 625, 1974.
2. Безменова Т.Э., Турянчик И.Г., Соболева А.П., ХГС, 3, 7, 1971.
3. Karrer P., Kieso A., *Helv.Chim.Acta*, 27, 1285, 1944.
4. Безменова Т.Э., Рекашева А.Ф., Луций Т.С., Дорофеева Р.А., ХГС, 1200, 1974.
5. Weinstock J., Pearson R.G., Bordwell F.G., *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 3473, 1956.
6. Crowell T.I., Kemp R.T., Lutz R.E., Wall A.A., *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 4638, 1968.
7. Fedor L.R., Clave W.R., *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 985, 1971.
8. Thornton E.R., *Solvolysis*, The Ronald Press Co., New York, 165, 1964.
9. Bordwell F.G., *Accounts of Chemical Research*, 5, 377, 1972.
10. Oae S., Kadama Y., Yano Y., *Int.J.Sulfur Chem., Part A*, 2, N<sup>o</sup>1, 29, 1972.
11. Fiandanese V., Marchese G., Naso F., *J.Chem.Soc. Perkin Trans.*, 2, N<sup>o</sup> 11, 1538, 1973.
12. Усенко Ю.Н., Лукашов С.М., Безменова Т.Э., ХГС, 1489, 1972.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., *Органические растворители*, М., 1958.
14. Юрьев Ю.К., *Практические работы по органической химии*, М., 1964.
15. Альберт А., Сергент Е., *Константы ионизации кислот и оснований*, М., 1964.
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г., *Курс химической кинетики*, М., 1969.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Том XIV.  
Вып. I(49). Апрель 1977. На русском языке. Тартуский го-  
сударственный университет. ЭССР, г.Тарту, ул.Пиксоли,18.  
Ответственный редактор В. Палм. Сдано в печать 04/05 77.  
Бумага писчая 30x42 1/4. Печ. листов 7,75(условных 7,21).  
Учтно-изд.листов 6,75. МВ 00209. Тираж 400. Типография  
ПТУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пиксоли. 14. Зак. № 639.  
Цена 1 руб.